Spreng- und Zündstoffe

Von

Prof. Dr. H. Kast

Regierungsrat und Mitglied der Chemisch-technischen Reichsanstalt

Mit 94 Abbildungen



Braunschweig

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn

1921

Vorwort.

Das im Jahre 1895 erschienene Werk von Guttmann, „Die Industrie der Explosivstoffe“, das lange Zeit das einzige deutsche Werk war, das die Sprengstofftechnik zum Gegenstand hatte, ist im Laufe der Zeit in mancher Hinsicht veraltet. Es ist dies bei dem heutigen Fortschreiten von Wissenschaft und Technik nur zu natürlich.

Der Verlag ist daher mit dem Wunsche an mich herangetreten, eine Ergänzung des Werkes herauszugeben. Ich habe diesem Wunsche um so lieber nachgegeben, als mein Tätigkeitsgebiet gerade da liegt, wo das Guttmannsche Werk ergänzungsbedürftig ist, nämlich in der Anwendung und der theoretischen und praktischen Beurteilung der Sprengstoffe.

Den eigentlichen Anlaß zur Entstehung des Werkes gab die Herausgabe der Ergänzungsbände zu „Muspratts Chemie“, zu denen ich einen Teil beigetragen habe.

Das Werk stellt eine wesentlich erweiterte Ausgabe dieses Beitrags dar. Es soll zugleich den allgemeinen Teil der in der Neubearbeitung befindlichen zweiten Auflage meiner „Anleitung zur chemischen und physikalischen Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe“ bilden.

Wenn die Sprengstoffliteratur eingehend berücksichtigt worden ist, so ist dies geschehen, um zu einem weiteren Studium der Sprengstoffe anzuregen.

Ein Teil des Textes der geschichtlichen Einleitung (Schwarzpulver, Nitrocellulose, Sicherheitssprengstoffe) ist im Entwurf von Herrn Dr. Burkard, Nürnberg, der ursprünglich die Bearbeitung des Teils für Muspratts Chemie übernommen hatte, verfaßt worden. Ferner bin ich Herrn Dr. Paul Günther für die Durchsicht des theoretischen Teils und einige wertvolle Anregungen dankbar.

Berlin, im Februar 1920.

H. Kast.

Inhaltsverzeichnis.

Geschichtliches.

Allgemeines.

Technologie und Eigenschaften der Sprengstoffe.

Geschichtliches[1].

1. Schwarzpulver[2]. Von allen Schieß- und Sprengmitteln ist das Schwarzpulver das älteste. Seine Erfindung geht vielleicht bis ins Altertum zurück, doch ist Bestimmtes über Zeit und Ort trotz zahlreicher Dokumente und fleißiger Forschung bis zum heutigen Tage nicht bekannt geworden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich das Schwarzpulver allmählich aus dem griechischen Feuer[3], welches im Jahre 667 von Kallinikos erfunden wurde, entwickelt hat. Diese Ansicht vertritt auch Berthelot. Im Gegensatz zu diesem nimmt jedoch v. Lippmann[4] an, daß das griechische Feuer noch keinen Salpeter[5] enthalten haben kann, da dieser erst 500 Jahre später bekannt wurde. Jedenfalls hat man dem Pulver ähnlich zusammengesetzte Mischungen schon lange vor ihrer Verwendung zu Schießzwecken in verschiedenen Ländern gekannt. Auch ist es heute noch eine vielumstrittene Frage, wem das Verdienst zukommt, die treibenden Kräfte des Pulvers zuerst erkannt und verwertet zu haben. Von den meisten Forschern wird dieser wichtige Schritt dem Freiburger Mönch Berthold Schwarz[6] zugeschrieben,

---

[1] Literatur: Guttmann, „Die Industrie der Explosivstoffe", Braunschweig 1895, S. 1 und „Muspratts Chemie **7**, 775 (1899); v. Romocki, „Geschichte der Explosivstoffe", Berlin 1895 und Hannover 1896; „The rise and progress of the british explosives industry", London 1909; Molinari u. Quartieri, „Notices sur les explosifs en Italie", Mailand 1913.

[2] Vgl. Upmann, „Das Schießpulver", Braunschweig 1874; M. Berthelot, „Sur la force des matières explosives etc." **2**, 352, Paris 1883; Guttmann, „Monumenta pulveris pyrii", London 1906.

[3] v. Romocki, „Geschichte usw.", **1**, S. 5. Vgl. auch Zenghelis, Compt. rend. **163**, 125 (1916) und die Einwände dazu von v. Lippmann, Chem.-Ztg. **40**, 387 (1916); **43**, 136 (1919), sowie von Feldhaus, Prometheus **29**, 94 (1917). Ferner E. Schultze, Petroleum **12**, 1006 ff. (1917); Stephanides, Compt. rend. **167**, 165 (1918).

[4] v. Lippmann, „Zur Geschichte des Schießpulvers und der älteren Feuerwaffen", Stuttgart 1899, Sonderabdruck aus Zeitschr. f. Naturwissensch.; ferner Chem.-Ztg. **41**, 278 (1917).

[5] Über den Anteil Glaubers an der Kalisalpeterherstellung vgl. die Literaturangaben von Brieger, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 305 (1917).

[6] Vgl. u. a. Hansjakob, „Der schwarze Berthold", Freiburg 1891.

während man in England zu der Ansicht neigt, daß dieses Verdienst dem Franziskanermönch Roger Bacon zukomme; wenigstens hat dieser nach einer einwandfreien Quelle [1]) das Schwarzpulver im Jahre 1284 schon gekannt. Nach Maineri [2]) soll dagegen das Schießpulver schon im Jahre 1216 von den Bolognesen verwendet worden sein. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die orientalischen Völker (Chinesen, Inder oder Araber) das Pulver früher gekannt haben, als die abendländischen, und daß es von dort aus zu uns gekommen ist. Daß aber schon Moses Kenntnis vom Pulver gehabt haben sollte [3]) und es verwendet hätte, um im Volke den Glauben an seine göttliche Mission zu erwecken und zu bestärken, klingt sehr unwahrscheinlich und ist durch nichts bewiesen. Auch die Richtigkeit der Auslegung zweier altindischer Texte, der Nitiprakäsíka und der Sukranitīsāra, wonach man im alten Indien mit dem Schießpulver bekannt war, ist in hohem Grade zweifelhaft [4]). Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß, wie Feldhaus [5]) annimmt, das Pulver gleichzeitig in verschiedenen Ländern erfunden worden ist, und daß „Berthold der Schwarze" es nur wieder entdeckt hat. Wann der vielerwähnte Berthold Schwarz gelebt und seine Erfindung gemacht hat, ist nicht mit Sicherheit bekannt, da in den verschiedenen Belegen die Jahreszahlen 1250, 1313, 1353, 1354 und 1380 vorkommen. Am meisten Wahrscheinlichkeit besitzt die Annahme Guttmanns [6]), daß Berthold im ersten Viertel des 14. Jahrhunderts gelebt und etwa zwischen 1313 und 1325 zwar nicht das Pulver, wohl aber die Geschütze erfunden habe.

Erst im 17. Jahrhundert [vor 1627] [7]) ist die Verwendung des Pulvers als Sprengmittel im Bergbau nachweisbar.

Fünf Jahrhunderte hindurch blieb das Schwarzpulver als Schieß- und Sprengmittel alleinherrschend, bis es in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts gelang, Stoffe von weit größerer Leistungsfähigkeit sowohl für Schieß- als auch für Sprengzwecke herzustellen. Man hatte

---

[1]) Duhem, Compt. rend. **146**, 156 (1908); Hime, „Gunpowder and ammunition, their origin and progress", London 1904.

[2]) Corriere de la sera 1914, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 82 (1915).

[3]) Gesell, „Kannte Moses das Pulver?", Altona 1907 [Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 294 (1907)].

[4]) Diergart, Mitt. z. Gesch. d. Med. u. Naturwiss. **4**, 421 (1905), nach Zeitschr. f. Schieß- und Sprengst. **1**, 176 (1906).

[5]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 413 (1906); Zeitschr. f. histor. Waffenkunde **4**, 55 (1906); Chem.-Ztg. **31**, 831 (1907).

[6]) Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 1062 (1904); **19**, 465 (1906); **21**, 639 u. 882 (1908); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 118, 218 (1908); Chem.-Ztg. **34**, 797 (1910).

[7]) Hoppe, „Beiträge zur Geschichte der Erfindungen", 1. Lief., Clausthal, 1880; Berg- u. hüttenmänn. Ztg. **51**, 179 (1892); Guttmann, Dingl. polyt. Journ. **251**, 283 (1884); Feldhaus, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 218 (1908).

zwar schon vom Ende des 18. Jahrhunderts an versucht, das Schwarzpulver durch Ersatz einzelner seiner Bestandteile durch andere Stoffe in seiner Wirkung zu verbessern oder wenigstens in seiner Herstellung zu verbilligen, doch hatten diese Bestrebungen erst Erfolg, nachdem seine Verwendung als Schießmittel nicht mehr in Frage kam. Es gehören in diese Zeit die Versuche Berthollets, den Kalisalpeter durch das von ihm im Jahre 1786 entdeckte Kaliumchlorat zu ersetzen[1]; ferner die Vorschläge von Grindel[2] und Robin[3], die Ammonsalpeter, von Wagner[4], der Barytsalpeter und von Oxland, sowie Roberts und Dale[5] u. a., die Natronsalpeter an Stelle des Kalisalpeters empfohlen hatten, und schließlich die vielen Angaben über Ersatz der Kohle und teilweise auch des Schwefels durch andere organische Stoffe[6].

Ein bemerkenswerter Fortschritt in der Fabrikation des Schwarzpulvers wurde noch in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts durch Einführung des prismatischen Pulvers erzielt, welches eine Verwendung auch in größeren Geschützen zuließ.

Eine weitere Verbesserung, die aber bald durch die Erfindung des rauchschwachen Pulvers überholt wurde, stellte dann die Anwendung der schwachgebrannten braunen Holzkohle an Stelle der Schwarzkohle unter gleichzeitiger Verminderung des Schwefelgehalts dar.

2. Cellulosenitrate[7]. Ein Vorgänger der nitrierten Baumwolle ist das im Jahre 1833 von Braconnot[8] in Nancy beim Behandeln von Stärkemehl, Holzfasern u. ä. mit Salpetersäure und Eingießen der entstandenen Lösung in Wasser erhaltene „Xyloidin", das nach den Beobachtungen seines Erfinders leicht entzündlich ist und rasch, fast ohne Rückstand, verbrennt. Bei der weiteren Untersuchung dieser Substanz fand Pelouze[9] 1838 durch Einwirkung von Salpetersäure auf Holzspäne, Papier usw. (ohne Auflösung dieser Stoffe), einen ähnlichen Körper, den er „Pyroxylin" nannte, und zur Verwendung in der

---

[1]) Ann. chim. phys. **9**, 22 (1818); Bottée u. Riffault, „Traité de l'art de fabriquer la poudre à canon", Paris 1811; deutsch von F. Wolff, Berlin 1816; Dingl. polyt. Journ. **6**, 13 (1821).

[2]) Kgl. Bayer. Akad. d. Wiss. vom 5. Nov. 1806 [Dingl. polyt. Journ. **6**, 19 (1821)].

[3]) Bottée u. Riffault-Wolff, a. a. O., S. 401.

[4]) Wagn. Jahresber. **1**, 111 (1855); **5**, 211 (1859).

[5]) Brit. Pat. 1740 (1860) und 139 (1862).

[6]) Vgl. auch Abel, Chem. news **14**, 4 ff. (1866); **61**, 142 (1890); Deering, Journ. roy. unit. serv. inst. **33**, 603 (1889).

[7]) Vgl. auch Abel, Chem. news **9**, 254 ff. (1864); Escales, „Die Schießbaumwolle", Leipzig 1905, S. 1; Kahlbaum u. Schaer, „Christian Friedrich Schönbein", Leipzig 1901, S. 109 ff.; Macdonald, Arms a. explos. 1908, 1909, 1910 und derselbe, „Historical papers on modern explosives", London und New York 1912, p. 5 ff.

[8]) Ann. chim. phys. [2] **52**, 290 (1833).

[9]) Ann. Chem. Pharm. **39**, 38 (1838); Compt. rend. **7**, 713 (1838); **23**, 837, 861, 892 (1846).

Feuerwerkerei empfahl. Diese Darstellungsweise ergab ungleichmäßige Produkte und mag die Ursache gewesen sein, daß die Erfinder nicht auf den Gedanken kamen, die Körper als Schießmittel zu versuchen. Erst Christian Friedrich Schönbein[1]) in Basel, der bei seinen wissenschaftlichen Arbeiten über Ozon im Jahre 1845 Baumwolle mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelte und dabei ein Produkt von unverändertem Aussehen, aber starken explosiven Eigenschaften erhielt, versuchte mit Erfolg dessen Verwendung zu Schieß- und Sprengzwecken. Schönbein hat somit entgegen den Angaben von Guttmann[2]) seine Entdeckung ganz unabhängig von Braconnot und Pelouze gemacht[3]). Es waren aber bei der Auswertung der Erfindung und bei der fabrikmäßigen Darstellung der Schießwolle ungeahnte Schwierigkeiten zu überwinden, da häufig Selbstentzündungen vorkamen, die hauptsächlich in der ungenügenden Beständigkeit des erhaltenen Körpers lagen und zu zahlreichen Explosionen großer Bestände führten. So stellte die Firma Hall in Faversham die Fabrikation infolge einer im Jahre 1847 vorgekommenen Explosion wieder ein. Und auch in Österreich[4]), wo Hauptmann von Lenk trotz der allgemeinen Ansicht von der unzuverlässigen Wirkung und Unbeständigkeit der Schießwolle die Versuche energisch fortgesetzt und nach eigenem Verfahren eine Fabrikation eingerichtet hatte, kam die Schießwollfabrikation nach den furchtbaren Explosionen auf der Simmeringer Heide bei Hirtenberg (1862) und auf der Steinfelder Heide (1865) durch Verbot vom 11. Oktober 1865 zu vorläufigem Stillstand[5]). Bewiesen doch diese Explosionen, daß auch das von Lenksche Verfahren[6]), die Schießwolle in Strähnen 14 Tage lang in fließendem Wasser auszuwaschen, darauf mit Seifenwasser zu kochen und schließlich mit Wasserglas nachzubehandeln, nicht genügte, um eine haltbare Nitrocellulose zu erzeugen. Die Aufklärung der Ursachen der geringen Haltbarkeit verdanken wir den Untersuchungen Frederick Abels, die zeigten, daß die Unfälle in der ungenügenden Reinigung der Schießwolle ihren Grund hatten, und daß durch weitgehende Zerkleinerung im Mahlholländer[7]) — ein Verfahren, das sich bereits vorher Tonkin[8])

[1]) Allgem. Ztg. vom 16. Nov. 1846 und 3. Jan. 1847, nach Dingl. polyt. Journ. **102**, 408 (1846); Pogg. Ann. **70**, 320 (1847); Sitzungsber. d. naturf. Gesellsch. Basel **7**, 26 (1847); Compt. rend. **23**, 678, 983 (1846); Taylor, Brit. Pat. 1147 (1846).

[2]) Muspratts Chemie **7**, 781 u. 782 (1899).

[3]) Vgl. Kahlbaum, in Kahlbaum u. Schaer, a. a. O., S. 118.

[4]) Vgl. Arch. f. Off. d. preuß. Art. u. Ing.-Corps **54**, 151 (1865).

[5]) Über die zu derselben Zeit eingestellten Versuche in Preußen vgl. Arch. f. Off. d. preuß. Art. u. Ing.-Corps **99**, 353 (1892); Ziegler, Art. Monatsh., S. 217 (1910), Juli—Dez.

[6]) Vgl. Pelouze u. Maurey, Compt. rend. **59**, 363 (1864); ferner Dingl. polyt. Journ. **178**, 145 (1865); Révy, Brit. Pat. 1090 (1862), 2720 (1863).

[7]) Brit. Pat. 1102 (1865); Chem. news **14**, 250 (1866).

[8]) Brit. Pat. 320 (1862).

zum Zwecke der Herstellung eines gleichmäßig gemischten Sprengstoffs hatte schützen lassen — eine gründliche Reinigung erzielt und ein haltbares Produkt erhalten wird.

Da die Versuche, die Schießbaumwolle als Schießpulver zu verwenden, wegen der allzu großen Brisanz überall fehlgegangen waren, brachte Abel sein Produkt in gepreßtem Zustande als Sprengmittel in Vorschlag, nachdem es ihm in Gemeinschaft mit Brown[1]) gelungen war, mit Hilfe der Knallquecksilbersprengkapsel (siehe S. 6) den Sprengstoff in diesem Zustand auch ohne Einschluß freiliegend zur Detonation zu bringen und zu zeigen, daß die gepreßte Schießbaumwolle dem Nitroglycerin an Sprengkraft nahekommt. Der Ausbreitung in dieser Form stand jedoch anfangs der Übelstand im Wege, daß die Nitrocellulose aus Sicherheitsgründen in feuchtem Zustand gepreßt und gelagert, vor der Verwendung aber wieder getrocknet werden mußte. Als dann aber Brown[2]) gezeigt hatte, daß auch die nasse gepreßte Schießwolle dadurch zur vollständigen Detonation zu bringen ist, daß man zwischen Sprengstoff und Sprengkapsel eine trockene Schießwollpatrone (siehe S. 14) einschaltet, gelangte die Schießwolle als Sprengmittel auf militärischem Gebiet zu großer Bedeutung, und sie ist aus diesem Gebiet bis zum Kriege (1914), soweit wenigstens die submarine Verwendung (Seeminen und Torpedos) in Frage kommt, noch nicht vollständig verdrängt worden.

3. Glycerinnitrate und **Dynamit**[3]). Fast zu gleicher Zeit als Schönbein in Basel die Schießbaumwolle auffand, gelang es Sobrero[4]) in Turin, das Glycerintrinitrat („Nitroglycerin") zuerst darzustellen. Obwohl Sobrero die große explosive Kraft des von ihm entdeckten Körpers erkannte, hielt er doch die fabrikmäßige Herstellung für zu gefährlich, und es blieb dem Erfindergeist Alfred Nobels vorbehalten, die vielen schwer wiegenden Hindernisse, die der technischen Verwendung dieses Sprengstoffs im Wege standen, zu überwinden. Kurz nachdem sich das unter dem Namen Sprengöl in den Handel gebrachte flüssige Nitroglycerin im Gebrauch als gefährlich und unzweckmäßig erwiesen hatte, wurde Nobel[5]) (1866) durch einen glücklichen Zufall auf das große Aufsaugevermögen der Kieselgur aufmerksam. Ein Zusatz von 25 Proz. Kieselgur verwandelte das flüssige Nitroglycerin in eine plastische Masse, die um vieles handhabungssicherer war, als das

---

[1]) Brit. Pat. 3115 (1868); Abel, Chem. news **24**, 150 (1871).

[2]) Mechanics mag. **97**, 478 (1872); vgl. auch Sprengel, Journ. chem. soc. **26**, 806 (1873) und über die Frage der Priorität derselbe, The discovery of picric acid as a powerful explosive etc.", London 1903, p. 35 ff.

[3]) Vgl. auch Escales, „Nitroglycerin und Dynamit", Leipzig 1908; Macdonald, Arms a. explos. **16**, 5 ff. (1908) und derselbe, „Historical papers etc.", p. 160 ff.

[4]) L'institute **15**, 59 (1847); IX. Congr. scient. ital., Venedig **3**, 105 (1848); Molinari u. Quartieri, a. a. O., S. 12.

[5]) Brit. Pat. 1345 (1867); Amer. Pat. 78317 (1868).

Sprengöl. Mit diesem als „Dynamit" bezeichneten Sprengstoff erzielte Nobel in kürzester Zeit die Herrschaft auf dem Sprengstoffgebiet.

Von größter Tragweite aber war die gleichfalls von Nobel im Jahre 1867 gemachte Entdeckung [1]), daß eine mit Knallquecksilber gefüllte Kupferhülse die Detonation des Dynamits weit sicherer zustande bringt, als das früher verwendete Schwarzpulver.

Durch Auflösung einer gewissen Sorte Nitrocellulose in Nitroglycerin kam Nobel zur Sprenggelatine [2]), einem noch wirksameren Sprengstoff als Dynamit. Größere Bedeutung für Bergwerksbetriebe verschafften sich jedoch die gleichzeitig mit der Sprenggelatine von Nobel vorgeschlagenen sogenannten Gelatinedynamite, denen später — in den ersten Jahren des 20. Jahrhunderts — die ungefrierbaren Gelatinedynamite folgten, deren wirksame, das Erstarren verhindernde Stoffe Dinitroglycerin, Dinitrochlorhydrin, nitrierte Polyglycerine u. a. sind.

4. Rauchschwache Schießmittel [3]). Das Ziel, das bereits Schönbein bei seiner Erfindung im Auge hatte, den Ersatz des Schwarzpulvers durch einen kräftigeren als Schießmittel verwendbaren Sprengstoff, konnte trotz der in allen Ländern ausgeführten vielen Versuche lange nicht erreicht werden. Erst etwa 40 Jahre später (1884) gelang es dem französischen Chemiker Vieille [4]) unter Benutzung der inzwischen vervollkommneten Methoden der Pulverprüfung auf wissenschaftlicher Grundlage die Bedingungen für ein wirksames, zur Verwendung in gezogenen Waffen brauchbares Treibmittel zu finden. Diese Bedingungen erfüllte am besten die durch organische Lösungsmittel in einen teigartigen Zustand übergeführte, durch Pressen, Walzen und Trocknen verdichtete und durch Schneiden in bestimmte Form gebrachte kolloidale Nitrocellulose. An der Unkenntnis dieser Bedingungen waren bis dahin alle Versuche gescheitert, ein den gesteigerten Anforderungen der Kriegstechnik genügendes Pulver zu erzeugen. Kannten doch schon Schönbein und Böttger [5]) die Tatsache der Gelatinierbarkeit der Nitrocellulose, und hatte man doch später diese Eigenschaft zur Herstellung von gekörnter Nitrocellulose angewendet. Allerdings versuchte man lange Zeit nur diese chemische Art der Verdichtung, nicht aber die für ein physikalisch gleichmäßiges Produkt erforderliche mecha-

---

[1]) Brit. Pat. 1345 (1867); vgl. auch vorher Brit. Pat. 1813 (1864); Amer. Pat. 50617 (1865) und 57175 (1866).

[2]) Brit. Pat. 4179 (1875); Amer. Pat. 175735 (1876).

[3]) Vgl. auch Deering, Journ. roy. unit. serv. inst. **33**, 603 (1889); Abel, Chem. news **61**, 142 (1890); Schüpphaus, Journ. soc. chem. ind. **14**, 556 (1895); Hudson Maxim, Cassiers mag., Juli 1899; Schweiz. Zeitschr. f. Art. u. Gen. **35**, 389 (1899); Guttmann, „Zwanzig Jahre Fortschritte in Explosivstoffen", Berlin 1909, S. 48; ferner Engineering **91**, 124 (1911) (Verdienste von Hiram Maxim).

[4]) Mém. poudr. salp. **3**, 9 (1890); **7**, 19 u. 30 (1894).

[5]) Allgem. Ztg. vom 3. Jan. 1847, Beil. S. 21; Pogg. Ann. **70**, 320 (1847); Dingl. polyt. Journ **103**, 219 (1847).

nische Bearbeitung. Der erste, der beide Arten der Verdichtung nebeneinander anwandte und darauf einen Patentanspruch gründete, war nach den Ermittelungen Guttmanns[1]) der Österreicher Volkmann, dessen Erfindung somit als Vorläufer des Vielleschen Pulvers zu betrachten ist. Volkmann konnte seine Erfindung nicht ausnutzen, da er durch ihre Verwertung mit dem österreichischen Pulvermonopol in Konflikt geriet und deshalb gezwungen wurde, seine Fabrik zu schließen.

Das Volkmannsche Pulver stellte seinerseits eine Verbesserung des „chemischen Schießpulvers" von E. Schultze (1864) dar, des ersten für Jagdzwecke verwendeten rauchschwachen Pulvers, das ursprünglich aus nitrierten und nachträglich mit Salpeterlösung getränkten Holzstückchen bestand[2]), aber wegen seiner großen Brisanz für Kriegswaffen nicht brauchbar war.

Durch die Viellesche Erfindung war der Entwickelung des rauchschwachen Pulvers der Weg geebnet[3]). Es folgte die Erfindung des nitroglycerinhaltigen Ballistits, das dieselben Bestandteile wie die Sprenggelatine enthält, durch Nobel[4]).

Über das Ammonpulver siehe S. 11.

5. Nitroverbindungen. Bereits in dem aus dem Anfang des 15. Jahrhunderts stammenden „Feuerwerksbuch" finden wir eine Angabe über Herstellung eines „Schießwassers" aus Salpeter-, Schwefel-, Salzsäure und „Oleum benedictum", einer Art rohen Teeröls. Dieser flüssige und darum schwer zu handhabende, nach Art des Hellhofits zusammengesetzte Sprengstoff geriet aber wieder in Vergessenheit, so daß er um die Mitte des 18. Jahrhunderts nicht mehr bekannt war[5]). Dagegen kannte offenbar schon Glauber[6]) das Kaliumsalz der Pikrinsäure, und weiter ist aus dem Jahre 1742 eine Literaturstelle bekannt, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Hirschhorn, Elfenbein u. dergl. neben Blei und Eindampfen ein explosives Salz entsteht. Später (1771) erwähnt Woulf[7]) die färbenden Eigenschaften der Pikrinsäure. Haußmann[8]) stellte 1788 das Kaliumpikrat in kristallisiertem Zustand dar;

---

[1]) Guttmann, „Zwanzig Jahre Fortschritte usw.", S. 50; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 16 (1909); Sinçaire, „L'invention de la poudre sans fumée", Paris u. Nancy 1912.

[2]) Deutsche Industrie-Ztg. vom 10. März 1865.

[3]) Über die Versuche in Deutschland vgl. v. Neyman, Jahrb. f. d. deutsche Armee und Marine, Dezember 1914, S. 463.

[4]) Brit. Pat. 1471 (1888); D. R.-P. Nr. 51 471 (1889); vgl. auch Häussermann, „Zur Geschichte der Nobelschen Ballistitpatente" und derselbe, „Alfred Nobel und die Geschichte der Nitroglycerinpulver", Stuttgart 1904.

[5]) Vgl. auch Feldhaus, „Die Technik der Vorzeit", Leipzig und Berlin 1914, S. 227.

[6]) Zedler, „Universallexikon aller Wissenschaften und Künste" **33**, 1205, Leipzig 1742.

[7]) Phil. trans. **61**, 129 (1771).

[8]) Journ. phys. **32**, 162 (1788).

wenn er auch erwähnt, daß beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von Salpetersäure auf Indigo mit weiteren Mengen Salpetersäure der Rückstand von selbst explodierte, so macht doch erst wieder Welter[1]) auf die explosiven Eigenschaften dieses Salzes aufmerksam. Der Name Pikrinsäure stammt von Dumas[2]), während Laurent[3]) die Verbindung zuerst aus Phenol darstellte und ihre Konstitution aufklärte.

Das erste Schießpulver mit Pikrinsäure als Zusatz ist von Borlinetto[4]) (1867) angegeben worden. Es konnte ihm jedoch wegen seiner mangelnden Stabilität (siehe S. 231) eine Bedeutung nicht zukommen; dagegen haben die Pikratpulver von Désignolle[5]) aus Kaliumpikrat (1861) und von Brugère[6]) (1869) aus Ammonpikrat, jenes als Sprengmittel, dieses als Schießpulver eine Rolle in Frankreich gespielt. Dem letzteren ähnlich zusammengesetzt war das Pikrinpulver, das Abel[7]) als Sprengladung empfohlen hatte. Weiter wurde das Kaliumpikrat als Bombenfüllung in Amerika und England angewendet[8]). Die Pikrinsäure als solche hielt Abel[9]) noch im Jahre 1871 für nicht explosiv, doch fand schon im Jahre 1872 Sprengel[10]), daß sie mit Hilfe einer Sprengkapsel detonierbar ist. Zur Bedeutung als Sprengstoff kam sie jedoch erst durch die Patente von Turpin[11]), der ihren Wert in gepreßtem und geschmolzenem Zustand hervorhob. Vom Jahre 1888 an wurde die Pikrinsäure, die wegen ihrer verhältnismäßig billigen Herstellung, ihrer unbegrenzten Stabilität, ihrer leichten Formbarkeit durch Pressen und besonders durch Schmelzen, ihrer viel brisanteren Wirkung und ihrer Unempfindlichkeit große Vorzüge vor der Schießwolle besaß, in fast allen Ländern als militärischer Sprengstoff eingeführt.

Neben der Pikrinsäure wurde auch Trinitrokresol (in Frankreich) als Sprengmittel bis in die neueste Zeit verwendet.

Ein ernsterer Konkurrent ist jedoch der Pikrinsäure in den letzten Jahren in Form eines anderen aromatischen Nitrokörpers, des Trinitrotoluols, entstanden. Das Trinitrotoluol wurde zuerst von Wilbrand[12]) dargestellt. Auf seine Verwendbarkeit und seine Vorzüge als Sprengstoff hat Häussermann[13]) (1891) aufmerksam gemacht. Schon vor dieser

---

[1]) Ann. chim. **29**, 301 (1839).

[2]) Ann. Pharm. **39**, 350 (1841).

[3]) Ann. chim. phys. **3**, 195 (1842).

[4]) Wagn. Jahresber. **14**, 301 (1868).

[5]) Vgl. Payen, Bull. soc. d'encour., p. 714 (1868); Dingl. polyt. Journ. **192**, 67 (1869).

[6]) Compt. rend. **69**, 716 (1869); Mém. poudr. salp. **2**, 15 (1884–1889).

[7]) Chem. news **24**, 128 (1871); Wagn. Jahresber. **17**, 312 (1871).

[8]) Wagn. Jahresber. **14**, 301 (1868).

[9]) Chem. news **24**, 127 (1871).

[10]) Journ. chem. soc. **26**, 803 (1873).

[11]) Franz. Pat. 167 512 (1885); Brit. Pat. 15 089 (1885); D. R.-P. Nr. 38 734 (1886).

[12]) Lieb. Ann. **128**, 178 (1863).

[13]) Zeitschr. f. angew. Chem., S. 508 u. 661 (1891).

Zeit hat die preußische Heeresverwaltung Versuche mit dem Trinitrotoluol ausgeführt. Die Versuche wurden im Jahre 1892 wieder aufgenommen, haben aber erst im Jahre 1902, nachdem inzwischen auch die Darstellung als Folge der Einführung des Kontaktverfahrens in die Schwefelsäureindustrie billiger geworden war, zur Einführung des Sprengstoffs für kleinkalibrige Geschosse geführt [1]). Der Verfasser hat dann wenige Jahre später (1905) die Verwendung des Trinitrotoluols auch für Geschosse größten Kalibers durch geeignete Herstellung und Anordnung der Sprengladungen möglich gemacht. Bis dahin war es in keinem Lande gelungen, brisante Sprengladungen in großkalibrigen Geschossen mit der nötigen Sicherheit zu verschießen [2]). In kleineren Mengen war das Trinitrotoluol allerdings schon vom Jahre 1901 ab von Bichel als Zusatz zu Bergwerkssprengstoffen (Donarit) benutzt worden. Seine Anwendung in großem Umfang als selbständiger Sprengstoff für militärische Zwecke datiert aber erst vom Jahre 1902 ab. Andere Länder sind erst viel später, besonders auf Grund der Erfahrungen des Weltkriegs 1914—1918, zum Trinitrotoluol übergegangen.

Während das Trinitrotoluol bereits eine umfangreiche Verwendung als militärischer Sprengstoff und in zahlreichen Sprengstoffmischungen der Sprengtechnik findet, scheint ein anderer sehr kräftiger und verhältnismäßig leicht darstellbarer, jedoch wesentlich empfindlicherer Nitrosprengstoff, das 1883 von Romburgh zuerst hergestellte Tetranitromethylanilin, vorläufig wenigstens, auf die Füllung von Sprengkapseln und die Herstellung von Zündladungen beschränkt zu bleiben. Ausgedehnte Versuche mit diesem Sprengstoff sind bereits im Jahre 1894 von Lenze und von der preußischen Heeresverwaltung (siehe S. 275) gemacht worden.

Das Dinitrobenzol, das neben seiner Chlorverbindung als Zusatzstoff schon in den ersten Ammonsalpetersprengstoffen (Roburit, siehe S. 11) auftrat, aber wegen seiner Giftigkeit keine Verbreitung fand, wurde als selbständiger Sprengstoff in großen Mengen erst im Weltkrieg auf deutscher Seite benutzt (siehe S. 249).

6. Schlagwettersichere Sprengmittel. Die mehr und mehr in Aufnahme gekommene Schießarbeit im Bergbau mit Schwarzpulver und später mit Dynamit führte infolge häufig vorgekommener Zündung der in den Gruben vorhandenen Schlagwettergemische durch die Sprengschüsse zu Massenunfällen, die der Technik das Bedürfnis zur Herstellung schlagwettersicherer Sprengstoffe deutlich vor Augen führten. Aus gleichem Anlaß vorgenommene Versuche, mechanisch oder chemisch wirkende Treibmittel zu verwenden, hatten wegen der geringen oder langsamen Wirkung keinen Erfolg. Hier sind zu nennen die 1853 von

---

[1]) Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **9**, 31 (1903).

[2]) Vgl. Mitt. a. d. Geb. d. Seew. **36**, 543 (1908); **37**, 556 (1909).

Elliot u. a.[1]) empfohlenen Kalkpatronen aus Ätzkalk und Wasser, die Sicherheitspatronen von Steinau[2]) aus Ätzkalk, Wasser und Schwefelsäure, die „chemischen" Sprengpatronen von Koßmann[3]) aus Zinkstaub und Schwefelsäure und von Schwartz[4]) aus Ammoniak und Chlor u. a. m.

Im Jahre 1876 schlug Macnab[5]) vor, zur Löschung der Explosionsflamme bei Schwarzpulverschüssen eine Wasserpatrone als Besatz anzuwenden; andere empfahlen feuchtes Moos, Sand oder vollkommene Umhüllung der Patrone mit Wasser[6]). Ebensowenig wie diese Vorschläge erlangte der von Meyer verwendete Apparat zur Abgabe eines Wassersprühregens während des Schusses Bedeutung. Auch die Versuche[7]), die Schüsse mit billigen, viel Kristallwasser enthaltenden Salzen zu besetzen (kristallisierte Soda usw.), in der Annahme, daß die Explosionsflamme die Salze zersetze und sich dabei abkühle, verliefen mehr oder weniger negativ.

Günstiger verhielten sich Sprengstoffe, welche derartige Salze direkt beigemischt enthielten. Solcher Art waren die von E. Müller[8]) (1887) empfohlenen Wetterdynamite, die zum Teil heute noch im Gebrauch sind.

Auf anderem Wege, nämlich durch Zusatz von reichlichen Mengen anorganischer Nitrate neben viel organischer Substanz (Mehl), erhielt Bichel wettersichere Nitroglycerinsprengstoffe, die Karbonite. Als besonders geeignet für wettersichere Sprengstoffe haben sich aber die Ammonsalpetersprengstoffe[9]) bewährt. Ammonsalpeter, das „Nitrum flamans" von Glauber[10]) als Basis für Sprengstoffe wurde 1867 von Norrbin und Ohlsson[11]) empfohlen. Bereits viel früher (siehe S. 3) war Ammonsalpeter als Ersatz von Kalisalpeter im Schwarzpulver vorgeschlagen worden, und im Jahre 1843 haben Reiset und Millon[12]) festgestellt, daß ein Gemisch von Ammonnitrat und Holzkohle beim Erhitzen auf 170° heftig explodiert. Norrbin und Ohlsson nannten ihren Sprengstoff „Ammoniakkrut" (Ammoniakpulver). Später (im Jahre 1890) wurde ein Pulver ähnlicher Zusammensetzung in

---

[1]) Vgl. auch Mosley, Journ. iron a. steel inst. p. 53 (1882); Daniel, „Dictionnaire des explosifs", Paris 1902, p. 133; Heise, „Sprengstoffe und Zündung der Sprengschüsse", Berlin 1904, S. 60.

[2]) D. R.-P. Nr. 38000 (1887).

[3]) D. R.-P. Nr. 34655 (1884).

[4]) Brit. Pat. 7098 (1894).

[5]) Vgl. Daniel, a. a. O., S. 415.

[6]) D. R.-P. Nr. 38003 (1886); Settle, Brit. Pat. 4945 (1882).

[7]) D. R.-P. Nr. 22006 (1882); 103731 (1898); Brit. Pat. 11674 (1898); vgl. auch Desborough, Ann. rep. insp. expl. **32**, 91 (1907).

[8]) Brit. Pat. 12424 (1887).

[9]) Vgl. Escales, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 456 (1906); **2**, 57 (1907); Escales, „Ammonsalpetersprengstoffe", Leipzig 1909.

[10]) Vgl. neben v. Romocki (a. a. O. **2**, 62) Brieger, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 305 (1917).

[11]) Schwed. Pat. vom 31. Mai 1867.

[12]) Compt. rend. **16**, 1190 (1843).

Österreich-Ungarn unter dem Namen „Ammonpulver" eingeführt, aber bald wieder aufgegeben. Erst im Weltkrieg gelang es den Bemühungen des Militärversuchsamts (siehe S. 176), die Schwierigkeiten, die in chemischer und ballistischer Hinsicht dem Gebrauch dieses Pulvers entgegenstanden, zu überwinden.

Die ältesten in Bergwerken gebrauchten Ammonsalpetersprengstoffe waren das Nobelsche Extradynamit[1]), die Favierschen Sprengstoffe[2]), das Roburit von Roth[3]) und das Sekurit von Schöneweg[4]).

7. Andere Sprengmittel. Den großen Aufschwung, den die Industrie der Ammoniaksalpetersprengstoffe in den letzten 20 Jahren genommen hat, verdanken diese Sprengstoffe nicht nur ihrer Schlagwetter-, sondern auch ihrer großen Handhabungssicherheit. Sie verhalten sich gegen mechanische Einwirkung und Wärme praktisch vollständig unempfindlich, weshalb ihnen bei der Fabrikation und beim Transport weitgehende Erleichterungen gegenüber Schwarzpulver, Dynamit und Chloratsprengstoffen gewährt werden.

Dem Übelstand der gefährlichen Handhabung der gegen mechanische Einwirkung empfindlichen Sprengstoffe suchte Sprengel[5]) im Jahre 1871 dadurch zu begegnen, daß er sie aus zwei Bestandteilen zusammensetzte, aus einem flüssigen und einem festen, welche erst kurz vor dem Gebrauch gemischt werden sollten. Als flüssiger Bestandteil sollte einerseits Salpetersäure, andererseits flüssiger Kohlenwasserstoff, als feste Bestandteile Nitroverbindungen oder Kaliumchlorat dienen.

Besondere Hoffnung setzte man auf diese Art der Sprengstoffanwendung, die auch später wiederholt empfohlen worden ist[6]), als es Linde (siehe S. 388) im Jahre 1895 gelungen war, sauerstoffreiche Luft in flüssigem Zustand fabrikmäßig herzustellen. Das aus flüssiger Luft und Cellulose, Holzkohle usw. bestehende Oxyliquit und die diesem ähnlichen Sprengstoffe haben aber trotz ihrer ungefährlichen Herstellung, großen Sprengkraft und unschädlichen Schwaden bisher immer nur vorübergehend eine Rolle in der Sprengtechnik gespielt. Erst die ihnen günstigen Bedingungen des Krieges, d. h. die dauernde Rohstoffknappheit, haben diesen Sprengstoffen eine größere Bedeutung in der Technik verschafft.

Schneller als die flüssige Luft hat eine andere Sprengstoffklasse, mit der sich Sprengel gleichfalls besonders befaßt hat, mehr und mehr an

---

[1]) Schwed. Pat. vom 22. Juli 1879.

[2]) D. R.-P. Nr. 31 411 (1884); Brit. Pat. 2139 (1885).

[3]) D. R.-P. Nr. 39 511 (1886).

[4]) Brit. Pat. 6664 (1886).

[5]) Brit. Pat. 921, 2424 u. 2642 (1871); Journ. chem. soc. **26**, 796 (1873).

[6]) Vgl. D. R.-P. Nr. 12 122 (1880) u. 17 822 (1881) (Hellhoffit); D. R.-P. Nr. 26 936 (1882) (Panclastit); vgl. auch Escales, „Chloratsprengstoffe", Leipzig 1910, S. 8.

Boden gewonnen, die Chloratsprengstoffe[1]). Wie bereits S. 3 erwähnt, sind diese Sprengstoffe zuerst von Berthollet im Jahre 1787 als Ersatz des Schießpulvers ins Auge gefaßt worden. Sie konnten aber erst einige Bedeutung, und zwar als Sprengmittel gewinnen, nachdem Blake[2]) und dann Sprengel (a. a. O.) auf der Erfindung Nobels fußend gezeigt hatten, daß sie sich mit Sprengkapseln zur Detonation bringen lassen. Mit dem Vorschlag Sprengels war auch der Anwendung ungefährlicher Chloratmischungen der Weg geebnet, doch kamen diese erst zu technischer Bedeutung, nachdem es am Ende des vorigen Jahrhunderts gelungen war, Chlorate auf elektrolytischem Wege billig herzustellen[3]). Auch die auf ähnliche Weise hergestellten Perchlorate haben sich aus demselben Grunde Eingang in die Sprengtechnik verschafft; sie haben den Vorzug, daß sie sich auch als Bestandteil der Ammoniaksalpetersprengstoffe verwenden lassen, bei denen die Anwendung von Chloraten wegen der Gefahr der Selbstzersetzung ausgeschlossen ist.

In erster Reihe auf diesem Gebiete haben die von Street im Jahre 1897 in einer Anzahl von Patenten vorgeschlagenen, später nach ihrem Herstellungsort (Chedde) als „Cheddite" bezeichneten Chloratsprengstoffe Bedeutung erlangt.

8. Zündmittel. Es unterliegt keinem Zweifel, daß im Mittelalter außer dem Schwarzpulver und dem bereits erwähnten „Schießwasser" auch noch andere explosive Stoffe bekannt waren. So ist in den Schriften des sogenannten „Basilius Valentinus", die aus der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts stammen[4]), das Knallgold (Goldoxyd-Ammoniak) erwähnt, das sehr wahrscheinlich eine Erfindung des Niederländers Cornelius van Drebbel ist[5]). Jedenfalls kannte man die Art der Wirkung dieses ersten der brisanten Sprengstoffe schon in der Mitte des 17. Jahrhunderts[6]). Ferner ist v. Romocki[7]) der Ansicht, daß aus den von van Drebbel (um 1628) angestellten Versuchen hervorgehe, daß dieser bereits das Knallquecksilber gekannt haben müsse. Die erste sichere Angabe über die Darstellung des Knallquecksilbers stammt jedoch von Kunkel[8]). Unabhängig von diesem hat dann Howard[9]) (1799) das Knallquecksilber entdeckt.

[1]) Vgl. Escales, „Chloratsprengstoffe", Leipzig 1910.

[2]) Brit. Pat. 1143 u. 2500 (1869).

[3]) Vgl. auch Witt, Prometheus **21**, 771 (1910).

[4]) Feldhaus, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 258 (1909); v. Lippmann, Chem.-Ztg. **36**, 981 (1912).

[5]) Feldhaus, a. a. O.

[6]) Vgl. v. Romocki, „Geschichte usw.", **1**, 277 ff.; Feldhaus, a. a. O.

[7]) v. Romocki, a. a. O., **1**, 368.

[8]) Kunkel, „Laboratorium Chymicum", S. 213 (1690), nach v. Lippmann, a. a. O.

[9]) Phil. trans. **90**, I, 204 (1800); Gilberts Ann. **37**, 75 (1800); Chevalier, Journ. des connaissances usuelles, 1836, nach Dingl. polyt. Journ. **61**, 192 (1836); Macdonald, Arms a. explos. **19**, 24 (1911) und derselbe, „Historical papers etc.", p. 1; v. Lippmann, a. a. O.

Die Erfindung des kupfernen Zündhütchens und damit der Perkussionszündung wird gewöhnlich dem englischen Büchsenmacher Joseph Egg (1815) zugeschrieben, doch scheint Egg nur einer der ersten gewesen zu sein, welche die Zündung in den Handel brachten. Dasselbe Verdienst nimmt die Firma Sellier & Bellot für ihren Begründer Bellot in Anspruch[1]). Nach Hulme[2]) war Forsyth (1805) der Erfinder des Perkussionsschlosses[3]) für Feuerwaffen. Forsyth wandte losen oder in Pillen geformten Chloratsatz an, der jedoch einerseits gefährlich zu handhaben war und andererseits das Metall der Waffe stark angriff. Die Einführung des Zündhütchens und weiterhin des Knallquecksilbers bedeuteten daher einen großen Fortschritt und ermöglichten später die Anwendung der Patronen. Ob die Erfindung des Zündhütchens dem Engländer Wright oder dem naturalisierten Amerikaner Joshua Shaw (1816) zugeschrieben werden muß, ist nach Hulme zweifelhaft, jedenfalls scheint aber Wright[4]) zuerst das Knallquecksilber an Stelle von Kaliumchlorat zur Herstellung von Zündsätzen in Vorschlag gebracht zu haben. Trotz der Arbeit von Wright wurde das Kaliumchlorat später wieder in den Zündsatz aufgenommen, und es blieb der neuesten Zeit vorbehalten, wirklich „rostfreie" Zündsätze aufzufinden.

Wenn die Einführung der Zündhütchen einen Aufschwung in der Industrie der Schießmittel mit sich brachte und erhöhte Sicherheit bei deren Anwendung im Gefolge hatte, so wurde dasselbe Ziel auf dem Gebiet der Sprengmittel durch die Erfindung der „Sicherheitszündschnur" von Bickford[5]) (1831) und durch diejenige der Sprengkapselzündung von Nobel (s. S. 6 u. 14) erreicht.

Vor dem Jahre 1831 waren beim Gebrauch der Zündhalme (mit Pulver gefüllter Strohhalme) und der Stoppinen (mit Pulverbrei getränktem und getrocknetem Baumwollgarn) zum Abtun der Sprengschüsse wegen der ungleichmäßigen Brennzeit dieser Zündungen häufig Unglücksfälle vorgekommen. Diese Unfälle sind durch Anwendung der Bickfordschen Zündschnur, eines mit Jutegarn mehrfach umsponnenen Schwarzpulverstranges, die eine ganz gleichmäßige Brennzeit besitzt und bei geeigneter Anfertigung sowohl unter Wasser als auch in Schlagwettergruben verwendet werden kann, ganz beträchtlich vermindert worden.

Die Einführung der Sprengkapsel von Nobel hat indes erst die Anwendung der brisanten Sprengmittel, die durch direkte Zündung nur unter ganz besonderen Bedingungen zur Detonation gebracht werden

---

[1]) Vgl. Neumann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 53 (1919).

[2]) Vgl. „The rise and progress etc.", p. 105 und die dort angegebene Literatur.

[3]) Vgl. auch Utescher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **9**, 102 (1914).

[4]) Vgl. Phil. mag. **62**, 203 (1823).

[5]) Brit. Pat. 1659 (vom 6. September 1831); vgl. auch Smith in „The rise and progress etc.", p. 112.

können, ermöglicht. Nobel[1]) verwendete zuerst zur Detonierung des Nitroglycerins kleine Schwarzpulverpatronen, sowie auch die gewöhnlichen Pulverzündhütchen. Als dann das Dynamit ein stärkeres Zündmittel nötig machte, vergrößerte er die Kupferhütchen und wählte eine starke Ladung von reinem Knallquecksilber[2]).

Durch die allgemeine Anwendung der „Initial-“ oder „Zündladung“, d. h. die Zwischenschaltung einer mehr oder weniger großen Menge eines leicht detonierbaren Sprengstoffs, von seiten Browns und Sprengels (s. S. 5 u. 8) ist es dann ermöglicht worden, auch die Sprengkraft von sehr schwer detonierbaren Sprengstoffen mit Sicherheit auszulösen.

9. Feuerwerkssätze. Wenn man von der Verwendung der Brand- und Rauchstoffe im Kriege absieht, die im Altertum und Mittelalter[3]) vielfach gebraucht wurden, fällt die Entwickelung der Feuerwerkskörper mit der Erfindung des Schwarzpulvers und im 19. Jahrhundert mit der Geschichte der Zündsätze zusammen. Die Verwendung des Magnesiums geht von dem Vorschlag von Bunsen und Roscoe[4]) aus, die (1859) dieses Metall zuerst für photochemische Zwecke benutzt haben. In Gebrauch kam das Magnesium erst, nachdem seine technische Darstellung billiger geworden war. Trail Taylor[5]) schlug zuerst (1865) ein Gemisch von Chloratzündsatz mit Magnesium als Blitzlichtpulver vor, das aber erst später (1883) von Kenyon[6]) wirklich benutzt wurde. Der Ersatz des Magnesiums durch Aluminium trat erst am Ende des vergangenen Jahrhunderts in die Erscheinung[7]).

---

[1]) Brit. Pat. 2359 (1863); 1813 (1864); Bayer. Pat. vom 1. August 1866; Bayer. Kunst- und Gewerbebl., S. 577 (1865).

[2]) Brit. Pat. 1345 (1867).

[3]) Vgl. v. Romocki, „Geschichte usw.“, Bd. 1; Glauber, nach Brieger, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 305 (1917); Leonardo da Vinci, nach Schimank, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 217 (1919).

[4]) Pogg. Ann. **108**, 266 (1859); vgl. auch Crookes, Phot. Arch. **5**, 449 (1864).

[5]) Photogr. news, p. 550 (1865).

[6]) Brit. journ. phot., p. 61 (1883).

[7]) Vgl. u. a. Hensley, Amer. Pat. 538 575 (1894).

Allgemeines und Theoretisches[1]).

A. Grundbegriffe und Einteilung.

Die Bezeichnungen „Explosivstoff“ und „Sprengstoff“ werden in der Regel für zwei sich deckende Begriffe gebraucht. Von mancher Seite wird der Ausdruck „Explosivstoff“ für den umfassenderen Begriff gehalten, der Ausdruck „Sprengstoff“ aber im Gegensatz zu „Pulver“ nur für jene Gruppe angewendet, die zum Sprengen (nicht zum Schießen) benutzt wird. Die letztere Unterscheidung läßt sich aber weder vom historischen, noch vom chemischen Standpunkt aus aufrecht erhalten. Zur Zeit des Schwarzpulvers lag kein Bedürfnis zu einer Scheidung vor, es war der einzige „Sprengstoff“, ferner läßt sich auch heute noch jedes Schießmittel für Sprengzwecke benutzen, und schließlich kann man aus dem wissenschaftlichen Begriff einen Unterschied zwischen „Pulver“ und „Sprengstoff“ nicht herleiten. Auch die Auffassung[2]), daß „Explosivstoff“ im weitesten Sinne an Stelle von „explodierbarer Stoff“, also auch für solche Körper gebraucht werde, die keine praktische Anwendung als Spreng- oder Schießmittel finden, wird jedenfalls nur ganz vereinzelt vertreten und hat keine Berechtigung. Wenn man daher nicht zwischen „Sprengstoff im weiteren“ und „Sprengstoff im engeren Sinne“ unterscheiden will, so gebraucht man den Ausdruck „Sprengstoff“ am besten als Gesamtbegriff und versteht darunter jene „explosiven Stoffe oder Körper“, welche praktische Anwendung in der Technik finden. Das gleichbedeutende Fremdwort „Explosivstoff“ und der mitunter gebrauchte wenig schöne Ausdruck „das Explosiv“ erscheinen daher überflüssig, wenn auch die Worte „Explosion“, „explodierbar“ und „explo-

[1]) Literatur: Berthelot, „Sur la force des matières explosives etc.“, Paris 1883; Sarrau, „Introduction à la théorie des explosives“, Paris 1893; Sarrau, „Théorie des explosifs“, Paris 1895; de Bechi, „Explosifs“ in Wurtz „Dictionnaire de chimie“, 2. Suppl., Paris 1897, p. 700; Heise, „Sprengstoffe und Zündung der Sprengschüsse“, Berlin 1904; v. Jüptner, „Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien, II. Explosivstoffe usw.“, Leipzig und Wien 1906; Gody, „Matières explosives“, Namur 1907; Schmerber, Le génie civil, **51**, 292 ff. (1907); Brunswig, „Explosivstoffe“, Leipzig 1909. Vennin u. Chesneau, „Les poudres et explosifs“, Paris u. Lüttich, 1914; Stettbacher, „Schieß- und Sprengstoffe“, Leipzig 1919.

[2]) Vgl. Weber, Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 1091 (1912).

dieren" sich nicht zwanglos durch deutsche Ausdrücke ersetzen lassen. Auch nach Berthelot waren früher die Begriffe „poudre" und „explosif" gleichbedeutend. Neuerdings gebraucht man in Frankreich „poudre" an Stelle von „Schießmittel", „explosif" an Stelle von „Sprengmittel" [1]).

Nach ihrer Verwendungsart kann man dann zwei Hauptgruppen von Sprengstoffen unterscheiden: die Schieß- (Treib-) und die Sprengmittel. Neben dem Ausdruck „Schießmittel" gebraucht man altem Herkommen nach die Bezeichnung „Pulver". Als untergeordnete Gruppe kommen die Zündmittel hinzu, die in ihrer verschiedenen Art dazu dienen, die Energie der Schieß- und Sprengmittel auszulösen.

Dieser Auffassung folgt auch das „Gesetz gegen den verbrecherischen und gemeingefährlichen Gebrauch von Sprengstoffen vom 9. Juni 1884" [„Sprengstoffgesetz"] [2]), welches im § 1, Abs. 3 die Schieß- und Sprengmittel als den Sprengstoffen untergeordnet ansieht. Ebenso ist in der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung vom 23. Dezember 1908 und auch in dem Entwurf einer Abänderung der Polizeiverordnung betreffend den Verkehr mit Sprengmitteln vom Jahre 1912, die genannte Einteilung der Sprengstoffe gewählt worden [3]).

Unter „Explosion" [4]) im weitesten Sinne kann man jede physikalische oder chemische Veränderung von Stoffen verstehen, die unter plötzlicher Arbeitsleistung vor sich geht. Der Verein deutscher Ingenieure hat jedoch neuerdings [5]) diesen Begriff in Vereinbarung mit den deutschen Feuerversicherungsgesellschaften etwas enger dahin ausgelegt, daß unter „Explosion" nur solche Vorgänge verstanden werden sollen, welche in „einer auf dem Ausdehnungsbestreben von Gasen und Dämpfen beruhenden, plötzlich verlaufenden Kraftäußerung, gleichgültig ob die Gase oder Dämpfe bereits vor der Explosion vorhanden waren oder erst bei derselben gebildet worden sind", bestehen. In diesem Sinne definiert auch Berthelot [6]) die Eigenschaft von einem „explosiven Agens".

Im wissenschaftlich chemischen Sinne wird der Begriff eines „explosiven Stoffes" noch enger gefaßt. Man versteht darunter einen Stoff, welcher einer raschen chemischen Umwandlung unter gleichzeitiger Entwickelung großer Gas- und Wärmemengen fähig ist [7]).

Die beiden letztgenannten Faktoren, Gas und Wärme, sind aber nicht gleichwertig, vielmehr kommt der Wärme die größere Bedeutung zu, da sie

---

[1]) Vgl. „Grande encyclopédie", **27**, 466, Paris.

[2]) Reichsgerichts-Entscheidung vom 28. März 1898, nach Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 1091 (1912); vgl. auch Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 82 (1915).

[3]) Über das „Hilfsdienstgesetz" in bezug auf die Explosionsgefahr in den industriellen Betrieben vgl. „Die Gewerkschaft" (1917) nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 333 (1917).

[4]) Vgl. auch Abel, Chem. news **5**, 270 (1862).

[5]) Zeitschr. d. Ver. deutscher Ing. **55**, 1451 u. 1663 (1911).

[6]) Berthelot, „Sur la force etc.", **1**, 1; **2**, 129.

[7]) Vgl. auch Schimank, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 117 (1918); sowie Brieger u. Schimank, ebenda, S. 385; Langhans, ebenda, S. 309.

die eigentliche Ursache der Druckentwickelung ist. Es können explosive Erscheinungen auch dann auftreten, wenn der sich umsetzende Stoff wenig oder gar kein Gas entwickelt. Es genügt zur Hervorrufung solcher Erscheinungen, daß die den Stoff umgebende oder ihn durchdringende Luft schnell erhitzt wird. So verbrennen z. B. nach den Beobachtungen des Verfassers größere Mengen von losem Eisenthermit (Aluminium und Eisenoxyd) explosionsartig mit um so heftigerer Wirkung, je feiner die Bestandteile sind, je schneller somit die Verbrennung vor sich geht; ferner zerfallen Stoffe, die kein oder nur wenig Gas entwickeln, wie Acetylensilber (siehe S. 432), bei der Entzündung an der Luft mit heftigem Knall[1]). Einen weiteren Beweis für diese Tatsache haben Eggert und Schimank[2]) dadurch erbracht, daß sie mehr oder weniger reines, gashaltiges und gasfreies Acetylensilber im Vakuum zur Entzündung brachten und bei diesem im Gegensatz zu jenem das Ausbleiben einer explosiven Wirkung feststellten. Die Ansicht[3]), daß die Mitwirkung der Luft für diese Explosionserscheinungen nicht erforderlich sei, erscheint somit nicht haltbar und man kann mit Sicherheit annehmen, daß Stoffe, die bei der Verbrennung kein Gas entwickeln, als Sprengstoffe nicht verwertbar sind.

Anforderungen an einen Sprengstoff[4]). Damit ein explosiver Stoff als Sprengstoff technisch brauchbar ist, muß er verschiedene Bedingungen erfüllen. Diese Bedingungen sind vor allem Handlichkeit, Handhabungssicherheit und ein gewisses Mindestmaß an Arbeitsleistung. Ferner spielt auch der Preis des Sprengstoffs bei der Verwendung in der Technik eine nicht unbedeutende Rolle.

Die Handlichkeit kommt in einer gewissen Formbarkeit zum Ausdruck, so daß gasförmige Stoffe — auch wegen ihrer geringen Leistung — ausgeschlossen und flüssige Stoffe nur in seltenen Fällen beschränkte und örtliche Anwendung finden.

Handhabungssicherheit muß soweit vorhanden sein, daß die Auslösung der Energie nicht von selbst oder durch geringe äußere Ursachen erfolgt, sondern unter allen Umständen in der menschlichen Willkür liegt. Der Sprengstoff darf also gegen äußere mechanische Einwirkungen (Stoß und Reibung) und gegen Wärme nicht zu empfindlich sein, seine Energie muß sich aber mit den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln jederzeit mit Sicherheit auslösen lassen. Die Handhabungssicherheit setzt sich somit aus zwei Faktoren zusammen: einer genügenden chemischen Haltbarkeit (Stabilität) und einem bestimmten Grade von Empfindlichkeit (Sensibilität).

---

1) Vgl. auch Stettbacher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 336 (1916).

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **51**, 454 (1918); ferner Eggert, Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 150 (1918); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 153 u. 286 (1918).

3) Slingervoet Ramondt, Chem. weekbl. **14**, 544 (1917).

4) Vgl. auch Cundill, „Dictionary of explosives", Chatham 1889, p. 13 ff.; Häussermann, „Sprengstoffe und Zündwaren", Stuttgart 1894 und derselbe in „Fehlings Handwörterbuch der Chemie" **6**, 1017, Braunschweig 1899.

B. Auslösung der Sprengstoffenergie[1]).

Das Kennzeichen eines Sprengstoffs, durch äußeren Anstoß, d. h. durch Zuführung einer geringen Menge von Energie plötzlich in gasförmige Produkte zu zerfallen, hat zur Voraussetzung, daß sich das betreffende System in einem labilen Zustand befindet, der bei der Umwandlung in einen stabilen übergeht. Die endothermische Natur oder die Möglichkeit der exothermischen Umsetzung eines Stoffes ist also an sich noch kein eindeutiges Merkmal eines Sprengstoffs, und es können somit Benzol, Naphthalin[2]), Anthracen usw. nicht als Sprengstoffe angesprochen werden. Viel mehr äußert sich der explosive Charakter bei Stoffen, die bei ihrer Bildung aus den Elementen Wärme binden, bei ihrer chemischen Umsetzung aber Verbindungen unter positiver Wärmetönung geben (Kaliumchlorat, Ammonsalpeter u. a.). Aber auch bei diesen Stoffen bestehen noch große Unterschiede in der Detonationsfähigkeit[3]).

Es mag dahingestellt bleiben, ob der labile Zustand der explosiven Körper auf einer gezwungenen Lage der Atomgruppierung nach van 't Hoff[4]) (Jodstickstoff u. ä.) und somit auf einer inneren Spannung der Moleküle[5]) beruht, oder ob das System bereits in einer freiwilligen Umwandlung mit äußerst geringer Geschwindigkeit begriffen ist (Knallgas). In jedem Fall ist die Zuführung von Energie nötig, um die Explosion hervorzurufen, d. h. das System in den Zustand zu bringen, wo die exothermische Zersetzung sich derart beschleunigt, daß Selbstentzündung eintritt[6]). Man nennt den Punkt, wo dies geschieht, den Entzündungs- oder Verpuffungspunkt. Dieser Punkt ist nach van 't Hoff[7]) dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Zersetzungsreaktion entwickelte Wärme größer wird als die nach außen durch Leitung, Strahlung usw. abgeführte.

Die Zufuhr der Energie braucht sich nicht auf die ganze Masse zu erstrecken, es genügt vielmehr, daß sie örtlich erfolgt. Es liefert dann

---

1) Vgl. auch Brunswig, „Explosivstoffe", Leipzig 1909; Wöhler, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 73 (1908).

2) Vgl. auch Gey van Pitius, Congr. niederl. Naturforscher u. Ärzte, nach Chem.-Ztg. **21**, 379 (1897).

3) Vgl. u. a. Stettbacher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 247 (1918); **14**, 137 (1919).

4) van 't Hoff, „Ansichten über die organische Chemie" **1**, 34 u. **2**, 240, Braunschweig 1881 und derselbe, „Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie" **3**, 104, Braunschweig 1903.

5) Vgl. v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2276 (1885).

6) Berthelot, „Éssai de mécanique chimique" **2**, 6 ff., Paris 1879; Nernst, „Theoretische Chemie", Stuttgart 1913, S. 705.

7) van 't Hoff, „Études de dynamique chimique", p. 123, Amsterdam 1884 und derselbe, „Vorlesungen usw." **1**, 245, Braunschweig 1901. Vgl. auch die der Kritik jedoch nicht in allen Punkten standhaltende Abhandlung von Stettbacher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 75 ff. (1916). Über eine ältere Zusammenstellung vgl. Rice, Scient. amer. suppl. **6**, 2329 (1878).

die zuerst explodierende Menge die zur Übertragung nötige Energie, die sich dann in ähnlicher Weise durch das ganze System hindurch fortpflanzt. Die Beschleunigung der Reaktion kann nicht ohne Energieverbrauch vor sich gehen, und es steht daher auch die Entzündung des Knallgases durch Platinschwamm [1]) der Ansicht, daß Energie zugeführt werden muß, nicht im Wege; die nötige Energie wird in diesem Falle von vornherein durch einen geringen Teil des Gases selbst geliefert.

Die Menge der Einleitungsenergie, oder, wie man auch zu sagen pflegt, die „Stärke der Initialzündung“, oder ganz allgemein ausgedrückt der „Initialimpuls“ ist für jeden Sprengstoff verschieden; sie hängt in erster Linie von der chemischen Beschaffenheit des Sprengstoffs ab. Sie wechselt aber außerdem mit der Temperatur, den physikalischen Eigenschaften (Aggregatzustand, Elastizität, kristallinische Beschaffenheit [2]), Dichte usw.) und mit den äußeren Bedingungen (Gewichtsmenge, Form, Umgebung usw.).

Die zur Einleitung der Explosion nötige Energie gibt einen Maßstab für die Empfindlichkeit des Sprengstoffs, doch läßt sie sich schwer zahlenmäßig ausdrücken, einmal wegen der genannten Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen und dann, weil die Hilfsmittel, deren sich die Technik zur Explosionseinleitung bedient, sehr verschiedenartig sind.

Die Hilfsmittel für die Explosionseinleitung können mechanischer, chemischer, thermischer und strahlender Natur sein, und es kann somit die Explosion durch Schlag und Reibung, durch chemische Agenzien (z. B. Schwefelsäure bei Chloratmischungen), durch Wärme, Flamme und elektrischen Funken und durch Licht (Chlorknallgas) hervorgerufen werden.

Für die eigentlichen Sprengstoffe kommt nur die Einleitung durch Wärme oder durch Stoß und Reibung in Betracht, und es lassen sich die in der Technik üblichen Zündungsarten:

a) Flammen- (Zündschnur- und Zündhütchen-) Zündung,
b) elektrische (Funken- und Glüh-) Zündung,
c) Reibungs- (Friktions-) Zündung,
d) Schlag- und Stoß- (Perkussions-) Zündung,
e) Detonations- (Sprengkapsel-, Initial-) Zündung

auf diese beiden Gruppen zurückführen. Die ersten drei Arten beruhen auf einer durch Flamme, elektrischen Strom oder mechanische Arbeit hervorgerufenen Wärmeeinwirkung, die letzten zwei auf der Ausübung eines plötzlichen sehr hohen Druckes auf einen kleinen Teil des Sprengstoffs, und zwar wird der Druck bei d) mechanisch, bei e) durch die Detonation einer kleinen Menge eines in eine Kupferhülse eingepreßten, leicht detonierbaren Sprengstoffs bewirkt.

Bei militärischen Sprengungen bedient man sich mitunter auch des Stoßes, den ein in der Nähe detonierender Sprengstoff durch die von

[1]) Vgl. z. B. Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1750 (1906).
[2]) Vgl. Wöhler, ebenda **24**, 2093, 2094 u. 2096 (1911).

ihm ausgehende Druckwelle ausübt [1]). Man nennt dieses Verfahren „Zündung durch Übertragung“ oder „Influenz“. Es ist naturgemäß wenig rationell und wird meist nur in Ausnahmefällen angewendet, wo keine Zeit zu genügenden Vorbereitungen bleibt (s. auch S. 79).

Man [2]) führt übrigens die Stoßzündung gleichfalls auf eine (mittelbare) Wärmeeinwirkung zurück und nimmt dabei an, daß die durch den Stoß erzeugte Arbeit bei ihrer Vernichtung im Sprengstoff in Wärme umgesetzt wird. Durch diese plötzlich auftretende Wärme, die sich in der außerordentlich kurzen Einwirkungszeit nicht ausbreiten kann, wird eine kleine Menge des Sprengstoffs auf eine sehr hohe Temperatur gebracht, die um so höher ist, je größer der auf die Flächeneinheit ausgeübte (spezifische) Druck ist. Allerdings kann man sich auch wohl vorstellen, daß durch den Stoß eine unmittelbare Zertrümmerung des molekularen Aufbaus und eine Störung der Atombindungen erfolgt [3]).

Der Umstand, daß durch einen spitzigen Gegenstand die Zündung viel leichter erreicht wird, als durch einen Gegenstand mit großer Druckfläche wird dadurch verständlich, daß der auf den Gegenstand ausgeübte Gesamtdruck auf die kleine Druckfläche an der Spitze konzentriert wird. Ferner werden durch diese Annahme auch der Einfluß eines Gehaltes an Sand, Glaspulver und ähnlicher scharfkantiger harter Körper auf die Schlagempfindlichkeit eines Sprengstoffs, weiter der Umstand, daß sich jeder Sprengstoff durch Schlag und Stoß zur Entzündung bringen läßt, wenn nur die auf dem Sprengstoff aufsitzende Schlagfläche klein genug gewählt wird, und schließlich die bei der praktischen Prüfung der Sprengstoffe auf Schlagempfindlichkeit häufig auftretenden Unterschiede in den Versuchsergebnissen erklärlich.

Die Empfindlichkeit der Sprengstoffe gegen äußere Einwirkung nimmt entsprechend der Beschleunigung und Verzögerung exothermischer Reaktionen mit steigender Temperatur zu, mit fallender Temperatur ab [4]). Besonders bemerkbar macht sich der Einfluß der Temperatur, wenn die Sprengstoffe beim Temperaturwechsel einer physikalischen Veränderung unterliegen. So wird durch Übergang in den festen Zustand die Empfindlichkeit wesentlich erniedrigt, durch Übergang in den

---

[1]) Vgl. „Sprengvorschrift von 1911“, Neudruck, Berlin 1918, S. 50; Wachtel, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 104 (1907); Andersch, ebenda, **4**, 421 (1909).

[2]) Nobel, Bayer. Pat. vom 1. August 1866, nach Dingl. polyt. Journ. **183**, 221 (1867); Beckerhinn, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien **72** (1875), nach Wagn. Jahresber. **22**, 481 (1876); Abel, Chem. news **39**, 187 **ff.** (1879); Berthelot, „Sur la force etc.“ **1**, 90, 132; Wöhler u. Martin, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 21 (1917).

[3]) Vgl. auch Raschig, a. a. O. S. 1751 (Molekularerschütterung).

[4]) Vgl. Will, V. intern. Congr. f. angew. Chem., Berlin 1903, **2**, 421 (1904); Bergmann u. Lenze, in Escales, „Chloratsprengstoffe“, Leipzig 1910, S. 137. Über Detonationsempfindlichkeit bei niederen Temperaturen vgl. Kling u. Florentin, Compt. rend. **156**, 694 (1913). Mém. poudr. salp. **17**, 143 (1913/14).

flüssigen erhöht. Das feste Nitroglycerin ist unempfindlicher als das flüssige. In Betracht zu ziehen ist dabei aber, daß flüssige Stoffe dem Schlag leichter ausweichen können als feste und daß die Detonationsübertragung in jenen schwieriger erfolgt als in diesen. Bei der praktischen Handhabung der Sprengstoffe gleichen sich somit beide entgegengesetzt wirkenden Einflüsse mehr oder weniger aus.

In Tabelle I ist die Empfindlichkeit einer Anzahl von Sprengstoffen gegen mechanische und thermische Einwirkung eingetragen.

Bei der praktischen Handhabung ist ferner zu beachten, daß flüssige Stoffe, schon weil sie häufig entzündliche Dämpfe entwickeln, leichter durch Funken und Flamme entzündlich sind als feste, feste mit großer Oberfläche (feinkörnige) leichter als solche mit kleiner Oberfläche (grobkörnige), schmelzbare — wegen des Wärmeverbrauchs beim Schmelzen — schwieriger als nicht schmelzbare.

Es ist Sache der Technik, bei der Zündung die günstigsten Bedingungen für die Art und Anwendung der Zündung und die dazu nötigen Vorrichtungen zu ermitteln, bei der Fabrikation und Handhabung der Sprengstoffe aber diese Bedingungen möglichst auszuschalten.

Nicht jede der oben genannten Zündungen ist für jeden Sprengstoff anwendbar. Eine große Anzahl der Sprengstoffe läßt sich durch Flamme (und Funken) nur unter besonderen Bedingungen, wenn nämlich die Gelegenheit zu einer Drucksteigerung vorhanden ist, also unter Einschluß oder bei Vorhandensein genügend großer Mengen, die den nötigen mechanischen Widerstand bieten, zur Explosion bringen. Eine solche „einfache“ Zündung erfordert aber Zeit und besondere Vorrichtungen und ist wegen der durch den erhöhten Zeitaufwand gegebenen Möglichkeit starken Wärme- und Energieverlustes mit großen Unsicherheiten behaftet. Die Unempfindlichkeit gegen Wärme kann bei einzelnen Sprengstoffen [Ammonnitratsprengstoffen, feuchter Schießbaumwolle[1]), gewissen aromatischen Nitroverbindungen] so weit gehen, daß sie sich an freier Luft überhaupt nicht zur Entzündung bringen lassen. Diese Stoffe bedürfen daher eines besonders starken Initialimpulses, so daß man sie lange in der Technik benutzt hat, ohne ihre selbständige explosive Natur zu erkennen[2]). Erst nach Erfindung der Sprengkapsel durch Nobel (s. S. 6 u. 13) war man imstande, ihre Energie beliebig auszulösen.

Bei anderen Sprengstoffen erfolgt die Explosion durch Flamme wiederum viel leichter als durch Druck (Schwarzpulver), und eine dritte Gruppe ist gegen beide Arten von Zündung empfindlich (Knallquecksilber). Diese letzte Gruppe von Sprengstoffen wird daher auch vornehmlich zur Herstellung von Zündmitteln benutzt, die dann ihrerseits

---

[1]) Vgl. Chem. news **24**, 142 (1871); Abel, Compt. rend. **69**, 105 (1869); Bleekrode, Phil. mag., p. 162 (1871); Will, Zeitschr. d. österr. Ing.- u. Arch.-Ver. **62**, 783 (1910).

[2]) Vgl. u. a. Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 7 (1911).

Tabelle I. Empfindlichkeit von Sprengstoffen gegen mechanische und Wärmeeinwirkungen.

Sprengstoff-		Schlagempfindlichkeit (Stempelmethode) Mit Fallgewicht von				Empfindlichkeit gegen Reibung (im Porzellanmörser)	Verpuffungstemperatur
Klasse	Bezeichnung	2 kg	5 kg	10 kg	20 kg		°C
		trat Explosion ein bei einer Fallhöhe (cm) von					
Schwarzpulver	Schwarzpulver	über 60	35	16	10	Keine Einwirkung	310—315
	Sprengsalpeter	über 60	über 40	über 24	10	Keine Einwirkung	305—315
Nitrocellulosen	Schießbaumwolle	10	5	4	2	Keine Einwirkung	195—200
	Kollodiumwolle	10	8	5	4	Keine Einwirkung	205—204
Nitroverbindungen	Pikrinsäure	60	30	20	10	Schwacher Brandgeruch	300—310
	Bleipikrat (wasserfrei)	30	8	6	2	Explosion	285—287
	Trinitrokresol	60	30	24	14	Ganz schwacher Brandgeruch	270—276
	Bleitrinitrokresylat (wasserfrei)	30	10	6	2	Explosion	255—257
	Trinitrobenzol	über 60	40	24	16	Ganz schwacher Brandgeruch	keine
	Dinitrobenzol	über 60	über 40	über 24	über 16	Keine Einwirkung	keine
	Trinitrochlorbenzol	über 60	über 40	über 24	14	Keine Einwirkung	395—397
	Trinitrotoluol	über 60	über 40	über 24	16	Keine Einwirkung	295—300
	Trinitroanisol	über 60	über 40	über 24	über 16	Keine Einwirkung	290—296
	Hexanitrodiphenylamin	40	15	10	6	Brandgeruch	248—252
	Tetranitromethylanilin	40	15	8	4	Schwaches Knistern	190—194
Dynamite	Nitroglycerin (stabil erstarrt)	15	—	3	—	Explosion	200—205
	Gurdynamit	5	4	3	1	Geruch nach Stickoxyden	195—200
	Sprenggelatine	10	8	5	2	Explosion	202—208
	Gelatinedynamit	12	4	3	1	Explosion	180—190
Ammonsalpetersprengstoffe	Donarit	30	18	12	6	Keine Einwirkung	keine
	Ammoncahücit	50	30	16	10	Keine Einwirkung	keine
	Fulmenit	35	—	10	—	Ganz schwacher Geruch	310—315
	Ammonal I	60	28	8	4	Keine Einwirkung	keine
Chlorat- u. Perchloratsprengstoffe	Cheddit (Typ 60)	30	14	7	5	Explosion	258—265
	Lignosit 4	15	—	4	—	Explosion	182—186
	Territ	20	—	6	—	Explosion	298—305

wieder durch ihre Flamme (Zündhütchen) oder den entstehenden Gasdruck (Sprengkapseln) auf die zu zündenden Sprengstoffe einwirken.

Eine Hauptbedingung für ein Zündmittel ist, daß mit ihm der beabsichtigte Zweck mit Sicherheit und in möglichst kurzer Zeit erreicht wird. Die Technik begnügt sich daher nicht mit der bloßen Einleitung der Explosion, also mit der Erreichung der Entzündungstemperatur, sondern sie ist gezwungen, stets einen Überschuß an Zündungsenergie aufzuwenden.

Die Unterschiede, welche sich aus der Anwendung der beiden Arten von Zündmitteln ergeben, hat Hess[1]) auch zu einer Klasseneinteilung der Sprengstoffe benutzt, und zwar nennt er die durch Flamme entzündlichen

„direkt explodierbare", die übrigen
„indirekt explodierbare" Sprengstoffe.

Diese Einteilung beruht aber, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, nur auf rein praktischen Gesichtspunkten.

C. Begleiterscheinungen der Explosion.

Die gewaltsame Ausdehnung der bei der Explosion entstehenden hocherhitzten Gase geht infolge der hohen Temperatur mit starker Licht- und Flammenerscheinung und infolge der großen Druckentwickelung mit starken mechanischen Einwirkungen auf die nächste Umgebung und mit mehr oder weniger starkem Geräusch (Knall) vor sich. Diese Erscheinungen lassen sich zur Beurteilung der Wirkung und zur Klasseneinteilung der Sprengstoffe heranziehen. Die erste Erscheinung teilt die Explosion mit anderen chemischen Prozessen, z. B. dem gewöhnlichen Verbrennungsprozeß, die Stärke der mechanischen Wirkung und die Stärke des Knalls bildeten dagegen lange Zeit die einzigen sinnlich wahrnehmbaren Merkmale für die Heftigkeit einer Explosion.

Der Knall[2]) hängt in hohem Maße von der Schnelligkeit der Explosionseinleitung[3]) und damit den äußeren Umständen (Menge, Stärke des Einschlusses usw.) ab, unter denen die Explosion vor sich geht. Er kann daher nur in besonderen Fällen zur Unterscheidung dienen[4]). Eine solche Unterscheidung gelingt mit einiger Sicherheit bei den direkt explodierenden Sprengstoffen, von denen die einen (Schwarzpulver, Schießbaumwolle, Ammonpikrat) wenigstens in nicht zu

---

[1]) Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. 8, 379 (1877).

[2]) Über die physikalische Erklärung der Knallerscheinung vgl. Lummer, Ber. d. schles. Ges. f. vaterl. Kultur, naturwiss. Sekt. 1905 und die Literaturangaben S. 73; vgl. auch Cranz u. Becker, „Experimentelle Ballistik", Leipzig u. Berlin 1913, S. 239.

[3]) Vgl. Wöhler, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. 2, 266 (1907); Zeitschr. f. angew. Chem. 24, 2094 (1911).

[4]) Vgl. auch Ritter, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. 6, 341 (1911).

großen Mengen bei der Zündung durch Flamme mit kaum hörbarem Geräusch verpuffen, die anderen (Knallquecksilber, Metallpikrate) mehr oder weniger heftig detonieren.

Die auf diese Weise nach der Stärke des von ihnen hervorgebrachten Geräusches durch das Gehör oder durch die äußere Wirkung wahrnehmbaren Erscheinungen haben auch den Namen für die verschiedenen Abstufungen der explosiven Zersetzungen hergegeben. Man nennt sie je nach ihrer Heftigkeit „Detonation" oder „Explosion" (im engeren Sinn) oder nach Roux und Sarrau [1]) „Explosion erster Ordnung" und „Explosion zweiter Ordnung" [2]).

Für die Vorstufen der „Explosion" gebraucht man ferner den Ausdruck „Verpuffung", wenn es sich um eine nicht mit mehr oder weniger scharfem Knall, sondern mit dumpfem Geräusch vor sich gehende Erscheinung, und „Deflagration", wenn es sich um ein ohne Geräusch erfolgendes rasches Abbrennen handelt. Schließlich nennt man eine Zersetzung ohne Flammenerscheinung unter Ausstoßung von sichtbaren Dämpfen, wie sie mitunter in Bohrlöchern vorkommt, „Auskochen" oder „Ausblasen" („déflagration fusante") des Sprengstoffs [3]). Sie kann ihrerseits als eine Vorstufe der Deflagration angesehen werden und ist nicht von explosiver Wirkung begleitet.

I. Explosionsgeschwindigkeit.

Sämtliche Arten der Sprengstoffzersetzung unterscheiden sich durch die Geschwindigkeit, mit der der Vorgang vor sich geht [4]). Es stellt jedoch nur die „Detonation" einen sich stets gleich bleibenden Zustand mit maximaler Geschwindigkeit dar, alles andere sind Übergangszustände, deren Geschwindigkeit nicht konstant, sondern von Druck und Temperatur, d. h. den äußeren Umständen abhängig ist.

Nach den Untersuchungen [5]), wie sie von Mallard und Le Cha-

---

1) Compt. rend. **76**, 1089 (1873); **77**, 480 (1873); **79**, 757 (1874); vgl. auch Gody, „Matières explosives", p. 743.

2) Berthelot, „Sur la force etc." **1**, 92, gebraucht die Ausdrücke im umgekehrten Sinn.

3) Über die Entstehung der Ausbläser vgl. Schmerber, Le génie civil **33**, 359 (1898); Sarrau, Ann. d. mines [9] **15**, 232 (1899); Mém. poudr. salp. **10**, 49 (1899—1900); Dautriche, Ann. d. mines [10] **12**, 141 (1907); Mém. poudr. salp. **14**, 5 (1906/07); Über den Einfluß der Anordnung der Sprengkapsel (unvollständige Zündung) vgl. Warwick, Mines a. minerals **23**, No. 2 (1902).

4) Berthelot, „Sur la force etc." **1**, 88.

5) Vgl. auch Vieille, Mém. poudr. salp. **10**, 257 (1899—1900); van 't Hoff, „Vorlesungen usw." **1**, 240; Mellor, „Chemical statics a. dynamics", New York etc. 1904, p. 449 ff.; Nernst, „Theoretische Chemie", Stuttgart 1913, S. 717 und derselbe, „Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprozeß in Gasmotoren", Berlin 1905, S. 19; Clerk in Thorpe, „A dictionary of applied chemistry" **2**, 393, London 1912.

telier[1]), Berthelot, Vieille[2]) und Dixon[3]) an den einfachsten explosiven Systemen, den Gasgemischen, angestellt worden sind, beruht die Explosion, die durch lokale Erwärmung (Funken usw.) in dem Gemisch ausgelöst wird, auf einer Wärmeübertragung von Schicht zu Schicht, die sich zunächst mit wenigen Metern pro Sekunde fortpflanzt. Ist das Gefäß, in dem sich das Gas befindet, genügend groß und weit, so daß eine Wärmeableitung möglichst vermieden wird, so wird infolge der Verbrennung die Temperatur und damit der Druck in der brennenden Schicht allmählich gesteigert, was wiederum eine raschere Verbrennung und erhöhten Druck in der benachbarten unverbrannten Schicht zur Folge hat. Dies geschieht so lange, bis der Druck genügt, um eine derartige Kompression herbeizuführen, daß Selbstentzündung, d. h. Entflammung des Gasgemisches in kürzester Zeit eintritt. In diesem Augenblick hat die Temperatur und der Druck den höchsten Grad erreicht. Während aber bisher der Druck der Entflammung stets vorausgeeilt ist, pflanzen sich nunmehr beide gleichzeitig, und zwar, da eine weitere Steigerung nicht mehr eintreten kann, mit stets gleich bleibender maximaler Geschwindigkeit fort. Dieser Art der Fortpflanzung mit maximaler Geschwindigkeit als Druckwelle haben ihre Entdecker Berthelot und Vieille den Namen „Explosionswelle“ gegeben.

Der Übergangszustand mit veränderlicher Geschwindigkeit stellt den Zustand der „Explosion“, der Endzustand mit konstanter Geschwindigkeit den Zustand der „Detonation“ dar[4]).

Die Geschwindigkeit der Explosions- oder Detonationswelle beträgt bei den explosiven Gasgemischen bis zu 3000 m/s. Sie ist von der bei der Explosion erreichten Temperatur und somit von der chemischen Natur und der Dichte des Gases abhängig, aber unabhängig [wenigstens oberhalb von zwei Atmosphären][5]) vom Anfangsdruck, sowie vom Werkstoff und Durchmesser der Röhren, in denen sich das Gas befindet. Die Detonationsgeschwindigkeit stellt somit eine charakteristische chemisch-physikalische Konstante dar, die einer exakten Berechnung zugänglich ist. In der Tat hat bereits Berthelot[6]) eine Formel aufgestellt, die in vielen Fällen richtige Werte ergab. Die Formel ist von

---

[1]) Ann. d. mines [8] **4**, 296 (1883); Compt. rend. **130**, 1755 (1900); **131**, 30 (1900); Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 637 (1901).

[2]) Ann. chim. phys. [5] **28**, 289 (1883); [6] **4**, 39 (1885); Berthelot, „Sur la force etc.“ **1**, 133.

[3]) Phil. trans. roy. soc. **184**, 97 (1893); **200**, 315 (1903); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2419 (1905); vgl. auch v. Öttingen u. v. Gernet, Ann. Phys. Chem. [N. F.] **33**, 586 (1888).

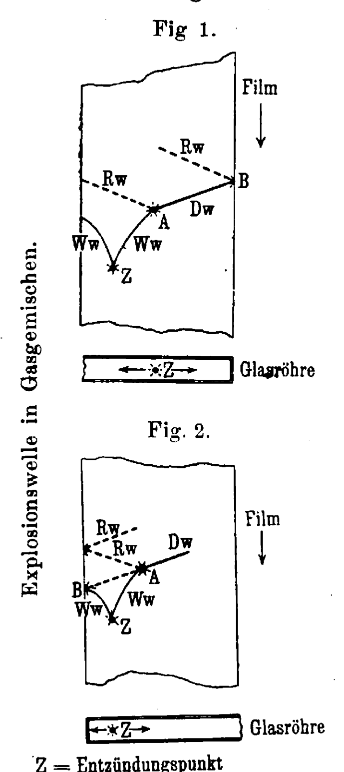
[4]) Über theoretische Unterscheidungsmerkmale vgl. auch Becker, Zeitschr. f. Elektrochem. **23**, 44 (1917).

[5]) Vgl. Dixon, Phil. trans. **184**, 107 (1893).

[6]) Vgl. auch Berthelot u. Vieille, Compt. rend. **93**, 18 (1881); **96**, 672 (1883); Bull. soc. chim. [2] **40**, 353 (1883).

Dixon[1]) abgeändert, aber erst von Chapman[2]) und besonders von Jouguet[3]) und Crussard[4]) zu fast vollkommener Übereinstimmung mit dem Versuch gebracht worden.

Hinsichtlich der Bedingungen der Entstehung der Detonationswelle haben Dixon, sowie Mallard und Le Chatelier beobachtet, daß die Welle um so eher auftritt, je mehr der bei der Zündung erzeugte Druck Gelegenheit hat, sich zu verstärken, z. B. durch Reflexion oder Kompression[5]) an einem Ende des Gefäßes, durch Vereinigung mit der der Flamme vorausgehenden Schallwelle, oder durch stärkere Zündung. Gleichzeitig haben Berthelot und Vieille gezeigt, daß die Detonation sofort einsetzt, wenn man die Zündung durch eine kleine Sprengkapsel mit Knallquecksilber hervorruft. Diese Beobachtungen bilden eine unmittelbare Bestätigung des oben erwähnten Einflusses der Initialzündung.



Das Verhalten der fortschreitenden Wärme- und Druckwelle ist sowohl durch direkte Ermittelung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit, als auch auf photographischem Wege messend verfolgt worden[6]). Auf nebenstehenden Figuren sind zwei solcher photographischer Aufnahmen, die durch Projektion des Lichtstrahls auf einen rasch um eine Achse rotierenden photographischen Film erhalten wurden, schematisch aufgezeichnet. Bei dem in Fig. 1 dargestellten Vorgang hat die Zündung des Gasgemisches in der Mitte des einseitig geschlossenen Glasrohres stattgefunden. Die Explosion pflanzt sich mit steigender Geschwindigkeit nach beiden Seiten fort, bis sie im Punkte A in die Detonation übergeht. Bei B trifft die Welle auf die Wand am geschlossenen Ende des Rohres; wird hier reflektiert und pflanzt sich als Reflexionswelle durch das verbrannte Gasgemisch fort; ebenso geht auch von A eine Reflexionswelle aus. Bei dem

[1]) Trans. chem. soc. **69**, 761 (1896).
[2]) Phil. mag. [5] **47**, 90 (1899).
[3]) Journ. d. math. pures et appl. [6] **1**, 347 (1905); [6] **2**, 6 (1906).
[4]) Bull. soc. ind. min. [4] **6**, 257 (1907).
[5]) Vgl. auch Bradshaw, Proc. roy. soc., ser. A. **79**, 236 (1907); Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 376 (1908).
[6]) Vgl. neben Dixon u. a. Sellars u. Campbell, Journ. soc. chem. ind. **32**, 730 (1913).

Vorgang in Fig. 2 ist das Gas in der Nähe des geschlossenen Rohrendes gezündet worden; der eine Teil der Welle stößt bei *B* auf die Wand, wird reflektiert und kommt dann bei *A* mit dem anderen Teil der Welle zusammen, der auf diese Weise verstärkt wird und in die Detonation übergeht. Die Kompression, welche das Gas in der Detonationswelle erfährt, kann sowohl an dem allmählich stärker werdenden Aufleuchten bei der Entwickelung der Detonationswelle, als auch an dem starken Knall, mit dem die ursprünglich geräuschlose Verbrennung endigte, erkannt werden.

Auch in der Praxis konnten die von Dixon nachgewiesenen Erscheinungen bestätigt werden. So wurde beobachtet[1]) daß die bei Schlagwetterexplosionen angerichteten Verheerungen mit der Entfernung von der Zündungsstelle zunahmen, und daß in der Nähe eines Gangendes eingetretene Entzündungen viel heftigere Wirkungen ergaben als solche, welche auf freier Strecke eintraten, wo sich die Entzündung nach beiden Seiten ungehindert ausbreiten konnte.

Offenbar sind auch die so sehr gefährlichen Vereinigungen der Schlagwetter- mit Kohlenstaubexplosionen darauf zurückzuführen, daß durch die der Schlagwetterexplosion vorauseilende Druckwelle der Kohlenstaub aufgewirbelt wird und in diesem Zustand zur Explosion kommt[2]).

Von der Schallwelle[3]) unterscheidet sich die Detonationswelle durch ihre große Geschwindigkeit, von einer gewöhnlichen Stoßwelle durch ihre Konstanz. Sie ist nicht rein physikalischen Charakters wie diese, sondern stellt eine Aufeinanderfolge physikalischer und chemischer Erscheinungen dar, und zwar wird die hohe Geschwindigkeit und die Konstanz durch die in der Welle freiwerdende chemische Energie aufrecht erhalten. Rüdenberg[4]) hat sie daher als „thermochemische“ Explosionswelle bezeichnet, während er die einfache Stoßwelle eine „thermodynamische“ Verdichtungswelle (s. S. 75) nennt.

Dieselben Erscheinungen, wie sie bei den explosiven Gasmischungen beobachtet worden sind, finden wir bei den flüssigen und festen Sprengstoffen wieder. Ein Übergang der Explosion in die Detonation ist beim praktischen Gebrauch dieser Sprengstoffe häufig beobachtet, und die Entwickelung der Detonationswelle ist vom Verfasser[5]) auf experimentellem Wege zahlenmäßig nachgewiesen worden.

---

[1]) Vgl. Mallard u. Le Chatelier, Ann. d. mines [8] **4**, 361 ff. (1883); Kreischer u. Winkler, Jahrbuch f. Berg- u. Hüttenwesen im Königreich Sachsen 1884, S. 12; Wüllner u. Lehmann, Anlagen zum Hauptbericht d. preuß. Schlagwetterkommission **3**, 193 ff.

[2]) Vgl. auch über die Mechanik der Kohlenstaubexplosionen: Taffanel, VII. intern. Congr. f. angew. Chem., London 1909, Sect. IIIb, p. 58; ferner die Literatur unter „Explosionsflamme“ S. 82 ff.

[3]) Vgl. auch Berthelot u. Le Chatelier, Ann. chim. phys. [7] **20**, 23 (1900).

[4]) Art. Monatsh., Jan.—Juni, 239 u. 240 (1916),

[5]) Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 156 ff. (1913).

Der Explosionsvorgang bei festen und flüssigen Sprengstoffen unterscheidet sich von dem bei Gasen vor allem durch den Mangel einer adiabatischen Kompression. Außerdem steht der exakten theoretischen Behandlung[1]) dieses Vorgangs der noch unbekannte Einfluß der physikalischen Beschaffenheit (Aggregatzustand, Struktur, Elastizität, Viskosität usw.) und die Unkenntnis gewisser für die Berechnung der sehr hohen Drucke nötiger Werte, wie des Covolumens[2]) (s. S. 37 u. 40), im Wege. Auch der Widerstand, den die physikalische Beschaffenheit der Ausbreitung und Übertragung der Detonationswelle entgegensetzt und der einen gleichfalls vom Verfasser (a. a. O.) nachgewiesenen Abfall der Geschwindigkeit und ein Erlöschen der Detonation zur Folge haben kann, läßt sich noch nicht vom theoretischen Standpunkt aus beurteilen. Alle Versuche[3]), die die Aufstellung von Formeln zur Berechnung der Detonationsgeschwindigkeit fester und flüssiger Sprengstoffe zum Ziel haben, entbehren daher vorläufig der praktischen Bedeutung.

Die Explosion ist dem Schwarzpulver eigen und den ähnlich diesem zusammengesetzten mechanischen Mischungen von Stoffen, die an und für sich nicht explosiv, aber einer explosiven Vereinigung fähig sind. Die Detonation kennzeichnet die einheitlichen, einem exothermischen chemischen Zerfall unterworfenen Verbindungen, wie Ammonnitrat, Kaliumchlorat, Nitrocellulose, Nitroglycerin, Pikrinsäure und deren Mischungen usw. Jene bezeichnet man daher auch als langsam wirkende (treibende), diese als brisante[4]) (zerbrechende) Sprengstoffe. Sie deckt sich mit der französischen Begriffsbildung („explosifs lents" und „brisants"), während die englische Bezeichnungsweise „low" und „high explosives" ist.

Die Explosion gestattet wegen ihrer Veränderlichkeit eine Modifikation der Arbeitsleistung des Sprengstoffs in weiten Grenzen. Eine solche Modifikation ist besonders für Schießmittel erforderlich, da diese den verschiedensten Waffen genau angepaßt werden müssen. Von der Detonation macht man ganz allgemein bei den für militärische Zwecke verwendeten Sprengmitteln Gebrauch, weil man hier mit dem Maximaleffekt zu rechnen hat.

Bei den Bergwerkssprengmitteln, von denen man je nach der Festigkeit des Gesteins eine teils treibende, teils brechende Wirkung verlangt, benutzt man dagegen beide Arten der Zersetzung.

---

[1]) Vgl. Vieille, Mém. poudr. salp. **3**, 203 (1890); **4**, 20 (1891); Taffanel u. Dautriche, Compt. rend. **155**, 1221 (1912); Becker, Zeitschr. f. Elektrochem. **23**, 40 u. 304 (1917).

[2]) Vieille, Mém. poudr. salp. **4**, 20 (1891).

[3]) Vgl. z. B. Gody, „Matiéres explosives", p. 784 ff.

[4]) Vgl. auch über ihre Eigenschaften M. Neumann, Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 2233 (1911).

Das Studium der Bedingungen der mit wechselnder Geschwindigkeit fortschreitenden explosiven Zersetzung ist bereits frühzeitig aufgenommen worden. So haben auf die Versuche von Piobert[1]) zurückgreifend Sébert und Hugoniot[2]) für das Schwarzpulver, und weiter Sarrau und Vieille[3]) für die Schießmittel allgemein nachgewiesen, daß ihre Verbrennungsgeschwindigkeit mit dem Druck wächst. Es folgen nach diesen Untersuchungen nicht nur das Schwarzpulver und andere Sprengstoffe, sondern insbesondere die rauchschwachen (kolloidalen) Pulver diesem Gesetz, und zwar die letzteren vermöge ihrer durch Gelatinierung und darauffolgende mechanische Verdichtung herbeigeführten physikalischen Struktur und ihrer bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck physikalischen Unveränderlichkeit unbedingt[4]), die anderen Sprengstoffe nur so lange, als die durch vorausgehendes mechanisches Zusammenpressen oder Zusammenschmelzen und Körnen erzielte Form und Dichte erhalten bleibt, d. h. dem wachsenden Gasdruck und der hohen Temperatur standhält. Ist dies der Fall, so schreitet die Zersetzung zunächst allmählich durch Übertragung der Wärme von Schicht zu Schicht nach konzentrischen Oberflächen weiter, und zwar um so langsamer, je größer die Dichte des Sprengstoffs ist.

Aus diesen Angaben geht hervor, daß die Verbrennungsgeschwindigkeit nicht nur von den äußeren Umständen, wie Stärke und Art des Einschlusses, Sprengstoffmenge usw., sondern auch von der Form, Größe und Dichte des Korns und von der Stärke und Intensität der Zündung abhängig ist, derart, daß alle Umstände, welche eine Druckvermehrung und eine Wärmeübertragung begünstigen, eine Erhöhung dieser Geschwindigkeit zur Folge haben.

Diese Einflüsse müssen bei der Konstruktion eines Pulvers für eine bestimmte Waffe im Auge behalten werden, um die Verbrennungsgeschwindigkeit einerseits so zu regeln, daß der günstigste Effekt erzielt wird, und andererseits so zu beschränken, daß der Gasdruck nicht so hoch steigt, um die Gefahr des Überganges in die Detonation nahezurücken.

Im Gegensatz zur Explosion muß man bei dem besonderen physikalischen Charakter der mit konstanter Geschwindigkeit fortschreitenden Detonationswelle annehmen, daß eine Verdichtung des Sprengstoffs eine Erhöhung der Detonationsgeschwindigkeit bewirkt, und daß ein festerer Einschluß und die Menge des Sprengstoffs ohne Einfluß sind. Die Richtigkeit beider Annahmen geht schon aus Ver-

---

[1]) Piobert, „Traité d'artillerie théorique et pratique", Paris 1839, 1845 u. 1859.

[2]) Mém. artill. mar. **10**, 87 (1882).

[3]) Mém. poudr. salp. **6**, 256 (1893); Compt. rend. **118**, 346, 458, 912 (1894).

[4]) Vgl. auch Wolff, Kriegstechn. Zeitschr. S. 8 (1903).

suchen von Abel[1]) und Berthelot[2]) hervor und ist durch solche vom Verfasser[3]) klargelegt worden.

Wenn nun aber die Schnelligkeit der Detonationsübertragung von der Dichte abhängig ist, so muß auch die Anwesenheit eines nicht detonierenden festen Körpers die Detonationsgeschwindigkeit eines festen Sprengstoffs beeinflussen, weil dadurch der enge Zusammenhang der Teilchen gelockert, der Sprengstoff somit verdünnt wird und weil der Fremdkörper der Bildung und dem Fortschreiten der Detonationswelle hinderlich ist. Es muß dies um so mehr der Fall sein, je feiner der zugemischte Stoff verteilt ist. Ein solches Hindernis wird dann aber auch durch eine zu enge Röhre, in der die Detonation vor sich geht, oder eine zu dünne Schicht gebildet[4]).

Die früher vom Verfasser gemachte Annahme, daß bei flüssigen Sprengstoffen, wie Nitroglycerin, die Ausbildung der Detonationswelle durch feste Körper erleichtert werde, da diese die Dichte des Sprengstoffs ohne gleichzeitige Lockerung der Teilchen erhöhen, hat sich bei weiteren Untersuchungen nur insofern bestätigt, als die Übertragung der Detonation durch feste Stoffe begünstigt wird. Die Detonationsgeschwindigkeit ist aber, wie sich durch genaue Messungen des Verfassers im Gegensatz zu den Versuchen von Abel[5]) und Berthelot[6]) herausgestellt hat, beim Nitroglycerin wesentlich größer als beim Gurdynamit (7430 gegen 6630 m/s).

Bei porösen Sprengstoffen (gepreßter trockener Schießbaumwolle) kann durch Ausfüllen der Poren mit einem dichteren Mittel als die in ihnen enthaltene Luft es ist, auch wenn dieses Mittel indifferenter Natur ist, wie das Wasser, infolge der physikalischen Veränderung eine Steigerung der Detonationsgeschwindigkeit erzielt werden. So besitzt nasse gepreßte Schießwolle eine höhere Geschwindigkeit als trockene[7]), nach Versuchen des Verfassers 6800 gegenüber 6300 m/s.

---

1) Compt. rend. **78**, 1432 (1874).

2) Ann. chim. phys. [6] **6**, 556 (1885); **23**, 485 (1891); Compt. rend. **100**, 314 (1885); **112**, 16 (1891); Mém. poudr. salp. **4**, 7 (1891); vgl. auch Gody, a. a. O., p. 449.

3) Jahresb. d. Mil.-Vers.-Amts **13**, 14 u. 43 ff. (1908); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 134 ff. (1913); vgl. auch Dautriche, Compt. rend. **143**, 641 (1906); **144**, 1030 (1907); Mém. poudr. salp. **14**, 216 (1906/07) (Dichte) u. **16**, 29 (1911/12) (Einschluß); Comey, VII. intern. Congr. f. angew. Chem., London 1909, Sekt. III b, p. 33.

4) Vgl. Berthelot u. Vieille, Compt. rend. **94**, 823 (1882); Berthelot, ebenda **94**, 150 (1882); **100**, 317 (1885); Ann. chim. phys. [6] **6**, 564 (1885); ferner: Berthelot, „Sur la force etc.“ **1**, 147 u. 166.

5) Vgl. Abel, Compt. rend. **78**, 1434 u. 1435 (1874); Dingl. polyt. Journ. **213**, 429 (1874).

6) Berthelot, Compt. rend. **100**, 319 (1885); Ann. chim. phys. [6] **6**, 570 u. 571 (1885).

7) Vgl. auch Abel, Compt. rend. **78**, 1432 (1874); Über den Einfluß des Wassers auf die Detonation von Schießwolle vgl. Moisson, „Pyrodynamique“. Paris 1888, p. 54.

Ist der Fremdkörper ein nicht detonierender Sprengstoff oder überhaupt ein Stoff, der mit den Explosionsprodukten in Reaktion treten kann, so werden die Verhältnisse insofern verwickelter, als sich neben und hinter der Detonation aber auf Kosten ihrer Geschwindigkeit noch ein sekundärer, bei dem hohen Druck stark beschleunigter (Verbrennungs-)Vorgang abspielt, wie dies z. B. bei der Verbrennung des Aluminiums im Ammonal (s. S. 54 u. 379) der Fall ist.

Die Anfangstemperatur ist, soweit sie nicht Zustandsänderungen bewirkt, ohne Einfluß auf die Detonationsgeschwindigkeit des Sprengstoffs [1]).

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit nur bei den detonierenden, einheitlichen Sprengmitteln zu absoluten Werten führt. Bei anderen Sprengstoffen ist — wenigstens bei den niederen Dichten [2]) — der ermittelte Wert mehr oder weniger von der Festigkeit des Einschlusses und in viel höherem Grade als bei den einheitlichen Sprengstoffen von der Dicke der detonierenden Schicht abhängig.

Detonationsübertragung. Aus der Beziehung, die zwischen dem in der Detonationswelle entwickelten Gasdruck und der Detonationsgeschwindigkeit besteht, läßt sich ableiten, daß zur Einleitung der Detonationswelle ein um so höherer Initialdruck und somit ein um so stärkerer Initialimpuls nötig ist, je dichter der Sprengstoff ist. Der beliebigen Verdichtung zum Zwecke der Erhöhung der Detonationsgeschwindigkeit ist in der Stärke der praktisch anwendbaren Initialzündung, in ihrer praktisch möglichen günstigsten Anordnung zum Sprengstoff und in vielen Fällen auch vom wirtschaftlichen Standpunkt aus eine Grenze gesetzt. Reicht die Zündung zur Einleitung der spezifischen Detonationsgeschwindigkeit nicht aus und läßt sie sich aus praktischen Gründen nicht verstärken, so führt dies zu dem oben erwähnten Abfall der Detonationsgeschwindigkeit, einem Erlöschen der Detonation und zu Versagern. Die Aufgabe der Technik ist es somit, Stärke und Anordnung der Initialzündung sowie Art und Beschaffenheit des Sprengstoffs so zu wählen, daß die verfügbare Energie voll ausgenützt wird (s. S. 73). Die Grenzdichte, bis zu der sich ein Sprengstoff mit den bekannten Initialzündungen noch zur sicheren Detonation bringen läßt, hängt von der Detonationsfähigkeit und somit der spezifischen Empfindlichkeit des Sprengstoffs ab und ist für jeden Typus verschieden. Sie wird außerdem durch die oben erwähnten, die Ein-

---

[1]) Vgl. Kling u. Florentin, Compt. rend. **156**, 694 (1913); Mém. poudr. salp. **17**, 145 (1913/14).

[2]) Vgl. Bichel, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen **50**, 669 (1902); Glückauf **40**, 1040 (1904); Mettegang, V. intern. Congreß f. angew. Chem., Berlin, **2**, 327 (1904); Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 134 (1913); **11**, 139 (1916).

leitung der Detonationswelle begünstigenden oder erschwerenden äußeren Umstände beeinflußt und liegt bei den gemischten Sprengstoffen niedriger als bei den einheitlichen und bei Ammonsalpeter- und Chloratsprengstoffen wesentlich niedriger als bei Dynamiten.

Eine besonders schwere Detonierbarkeit ist den flüssigen Sprengstoffen eigen. Die S. 30 erwähnten Unregelmäßigkeiten, die Abel, Berthelot und Comey [1]) bei der Messung der Detonationsgeschwindigkeit von Nitroglycerin, sowie Berthelot bei Methylnitrat und Panclastit erhielten, sind auf diesen Umstand zurückzuführen. Auch plastische Sprengstoffe, die sich in ihrer physikalischen Beschaffenheit dem flüssigen Zustand nähern, besitzen nach den Untersuchungen von Dautriche [2]) mit Cheddit und Dynamit und denen des Verfassers [3]) mit Monachit und Territ eine solche schwere Detonierbarkeit. Offenbar ist es, wie schon Berthelot vermutet hat, die geringere Viskosität, welche, ebenso wie eine hohe Dichte, den Durchgang der Detonationswelle erschwert.

Bei Sprengstoffen, die gegen Wärme und Flamme empfindlich sind, kommt eine Detonation auch dann zustande, wenn die Zündung zur direkten Einleitung der Detonationswelle nicht ausreicht, da ein Erlöschen bei diesen Sprengstoffen nicht eintreten kann. Trotzdem ist auch hier eine zu schwache Zündung in den meisten Fällen unrationell, weil sie zu langsam erfolgt.

Die Wichtigkeit einer schnellen Einleitung der Detonation durch einfache Zündung tritt besonders bei den Zündmitteln, die für Detonatoren (Sprengkapseln) verwendet werden, in die Erscheinung, da naturgemäß, abgesehen von der größeren Sprengkraft, derjenige Sprengstoff den Vorzug für diese Zwecke verdient, bei dem der Anstieg bis zur maximalen Geschwindigkeit am schnellsten erfolgt (s. S. 404) [4]). Man kommt hier mit der geringsten Menge aus.

Es besteht somit auch kein grundsätzlicher Unterschied zwischen der Einleitung der Detonationswelle durch einfache Zündung und durch Sprengkapsel; beide unterscheiden sich nur durch die Schnelligkeit, mit der die Zersetzung bis zur normalen Detonation ansteigt [5]).

II. Stärke der Explosion.

Wie aus dem vorigen Abschnitt hervorgeht, bildet die Geschwindigkeit der Zersetzung nicht nur das eigentliche Kennzeichen eines Sprengstoffs, sondern auch das charakteristische Unterscheidungsmerkmal

---

[1]) VII. intern. Congr. f. angew. Chem., London 1909, Sekt. IIIb, p. 30.

[2]) Compt. rend. **143**, 641 (1906); **144**, 1030 (1907).

[3]) Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 136 (1913).

[4]) Vgl. auch Mellor, „Chemical statics etc.“, p. 497; Wöhler, Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 2090 (1911).

[5]) Vgl. Sarrau, Mém. poudr. salp. **10**, 45 (1899—1900).

zwischen den einzelnen Sprengstoffgruppen. Außerdem ist aber die Zersetzungsgeschwindigkeit von größter Bedeutung für die Stärke der Explosion oder, wenn man die Begriffe der Mechanik anwendet, für die Arbeitsleistung eines Sprengstoffs.

Die Arbeitsleistung ist durch die in der Zeiteinheit freiwerdende Energie gegeben. Je größer die Arbeitsleistung ist, desto größer ist auch die Wirkung auf die nächste Umgebung, desto „brisanter" ist der Sprengstoff. Der Begriff der Brisanz deckt sich somit mit dem Begriff der Arbeitsleistung, und es beruht die Bedeutung der Sprengstoffe für die Technik auf deren großem Effekt, nicht aber auf der großen Energie.

Für die Beurteilung der Arbeitsleistung hat man die verfügbare Energie und die Zeit, in der diese Energie frei wird, zu berücksichtigen. Jeder Versuch der Aufstellung eines Vergleichsmaßstabes für die Leistungsfähigkeit verschiedener Sprengstoffe, bei dem der Zeitwert nicht berücksichtigt wird, muß daher zu unrichtigen Werten führen.

1. Verfügbare Energie (Arbeitsfähigkeit). Bei dem Übergang von chemischer Energie in Wärme, wie er bei der Sprengstoffzersetzung statthat, kann nach den Grundsätzen der Wärmelehre und Thermochemie nur derjenige Teil der Energie [1]) in Arbeit umgesetzt werden, der wirklich als Reaktionswärme frei wird. Bei dem Zersetzungsvorgang wird nun aber nicht einmal die vorhandene „freie" chemische Energie in Form von Wärme frei, weil die entstehenden Gase schon durch ihre Ausdehnung über den ihnen zunächst zur Verfügung stehenden Raum Arbeit leisten. Der dieser „äußeren" Arbeit entsprechende Betrag an Wärme geht somit von vornherein verloren. Dieser Verlust ist allerdings bei den Sprengstoffen meist sehr klein und um so kleiner, je mehr Sprengstoff in dem zur Verfügung stehenden Explosionsraum enthalten oder je dichter der Sprengstoff ist. Man würde somit immer unter der Voraussetzung, daß es sich um eine gewöhnliche chemische Reaktion handelt, keinen großen Fehler begehen, wenn man die verfügbare Energie der bei der Sprengstoffzersetzung entwickelten Gase gleich der bei konstantem Volumen entwickelten Wärmemenge Q (s. S. 56) setzen würde. Wären ferner die entstehenden Produkte stets dieselben, so würde der Betrag an maximaler Arbeit (Arbeitsfähigkeit) durch die Arbeit, welche die Wärmemenge Q bei der Explosionstemperatur des Sprengstoffs leisten kann, gegeben sein. Man hat daher unter Vernachlässigung der Explosionstemperatur das

[1]) Vgl. auch Buchner, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. **59**, 469 (1915); Über die absolute und erreichbare Grenze der Sprengstoffenergie vgl. Stettbacher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 75 ff. (1916); **12**, 177 (1917); Zeitschr. f. angew. Chem. **30**, I, 269 (1917); Schweiz. Chem. Ztg. 1918, S. 22; Maxim, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 367 (1917).

Produkt aus Wärmemenge und mechanischem Wärmeäquivalent: $Q \cdot 427$ als „Potential“ (potentielle Energie) des Sprengstoffs bezeichnet und glaubte, daß die Bedeutung der Sprengwirkung in dem besonders großen Betrag dieses Wertes zu suchen sei.

Nachdem man das Irrtümliche dieser Auffassung erkannt hatte, verfiel man in das Gegenteil und stellte die Explosionswärme des Sprengstoffs der Verbrennungswärme eines Brennstoffs gegenüber, um wiederum daraus den Schluß zu ziehen, daß die Energie unverhältnismäßig gering sei; doch ist dieses Verfahren ebenso falsch, wie die erste Annahme, da man dabei nicht berücksichtigt, daß zur Verbrennung von Kohle usw. die Zuführung von Sauerstoff nötig ist, daß man also, chemisch ausgedrückt [1]), nur dann zu einem richtigen Vergleich der Werte von Q kommt, wenn die Zersetzungsreaktionen miteinander verglichen werden. Man hat beispielsweise für Nitroglycerin die Reaktion:

$$2\,C_3H_5(NO_3)_3 = 6\,CO_2 + 5\,H_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2 + 3\,N_2 + 660{,}2\ \text{Cal}$$

und für Kohle die Verbrennungsreaktion:

$$C + O_2 = CO_2 + 94{,}3\ \text{Cal}$$

anzunehmen, oder auf 1 kg Nitroglycerin:

$$\frac{660\,200}{454} = 1455\ \text{Cal}$$

und auf 1 kg Kohlenstoff:

$$\frac{94\,300}{44} = 2140\ \text{Cal}$$

zu rechnen. Der Unterschied ist demnach nicht mehr sehr groß.

Erst dann, wenn man nicht die Gewichte, sondern die Volumina der reagierenden Stoffe vergleicht, kommt, wie aus Tabelle II hervorgeht, das Übergewicht der Sprengstoffe zur Geltung [2]).

Tabelle II. Energieinhalt von Brenn- und Sprengstoffen.

1.	2.	3.	4.
	Energieinhalt in Calorien		
Stoff	des brennbaren Bestandteils	der Mischung mit Sauerstoff	
	pro Kilogramm		pro Liter
Wasserstoff	29 100	3230	1,7
Benzol	9 490	2330	4,4
Kohlenstoff	7 860	2140	4,1
Nitroglycerin	1455		2350,0
Pikrinsäure	900		1560,0

[1]) Vgl. auch Sondermann, Prometheus **26**, 590 (1915).
[2]) Kast, Montan. Rundsch. **6**, 601 (1914).

Es spielt demnach für die Beurteilung der Arbeitsleistung außer der Energiemenge auch die Energiekonzentration oder Energiedichte (Arbeitsdichte) eine Rolle. Sie ist durch das Produkt aus der pro Gewichtseinheit entwickelten Energiemenge und dem kubischen Gewicht oder der Ladedichte Δ des Sprengstoffs gegeben, wobei das kubische Gewicht durch das Verhältnis des Gewichts zum Volumen des Sprengstoffs, die Ladedichte durch das Verhältnis des Gewichts zum Volumen des Explosionsraumes ausgedrückt wird.

Die Bedeutung von Q als Maßstab für die Energie eines Sprengstoffs wird nun aber dadurch eingeschränkt, daß

1. keine gewöhnliche chemische Reaktion vorliegt, und
2. Q keinen konstanten Wert hat, weil die entstehenden Produkte von Druck und Temperatur abhängig sind.

Was zunächst den ersten Punkt betrifft, so muß zum besseren Verständnis auf den Unterschied zwischen einer explosiven Umsetzung und einer chemischen Reaktion eingegangen werden:

Der Unterschied ist durch das Auftreten der mit großer Geschwindigkeit im Raume fortschreitenden Wärme- oder Druckwelle, wie sie bei der Explosion im Gegensatz zu einer chemischen Reaktion auftritt, gekennzeichnet. Die Explosion ist in erster Linie ein physikalischer Vorgang, man versteht unter Explosionsgeschwindigkeit den in der Zeiteinheit zurückgelegten Weg. Alle Betrachtungen über die Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges haben dagegen zur Voraussetzung, daß sich das reagierende System an allen Stellen in demselben chemischen Zustand befindet. Man versteht daher unter chemischer Reaktionsgeschwindigkeit die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge. Dort wird also nur der Raum, hier nur die Masse berücksichtigt. In der Explosionswelle selbst sind beide Vorgänge, der chemische und der physikalische, eng verbunden; es gehen innerhalb des beschränkten Raumes der Welle die chemischen Reaktionen vor sich, und man kann annehmen, daß sie bei der hohen Temperatur und dem hohen Druck mit höchster Geschwindigkeit verlaufen.

Für den chemischen Vorgang in der Explosionswelle gelten die Gesetze der chemischen Kinetik; für die Explosionsgeschwindigkeit sind dagegen außer den physikalisch-chemischen Vorgängen, wie Wärmetönung, Druckentwickelung usw. noch andere Faktoren, wie z. B. die Elastizität des Sprengstoffs von Bedeutung, die sich noch nicht berücksichtigen lassen.

Eine explosive Reaktion ist somit ziemlich verwickelter Natur und ist vorläufig für eine reaktionskinetische Betrachtung unzugänglich.

Aber auch in thermodynamischer Beziehung ist der Explosionsvorgang nicht faßbar, weil er nicht umkehrbar ist; nur eine umkehrbare isotherm verlaufende chemische Reaktion liefert die maximale Arbeit [1]),

[1]) Vgl. Nernst, „Theoretische Chemie", S. 8, 28, 29; Planck, „Vorlesungen über Thermodynamik". Leipzig 1913.

die nach van 't Hoff[1]) ein Maß für die chemische Affinität darstellt. Bei dem explosiven Reaktionsverlauf muß aber die zur Ausbildung der Detonationswelle mit ihren Druck- und Strömungserscheinungen erforderliche Energie von dem Betrag der maximalen Arbeit bestritten werden und es ist, da die Wellenbewegung ein nicht umkehrbarer Vorgang ist, die dafür aufgewendete Energiemenge thermodynamisch verloren.

Die Auslösung einer explosiven Reaktion ist also keineswegs eine rationelle Ausnutzung der einem chemischen System innewohnenden „freien Energie". An Stelle des bei einer umkehrbaren chemischen Reaktion üblichen Ausdruckes für die Änderung der freien Energie A muß daher bei einer Explosion ein kleinerer Wert A' gesetzt werden.

Hinsichtlich des zweiten zweifelhaften Punktes, des wirklichen Wertes von Q, muß darauf hingewiesen werden, daß die Explosionsprodukte von Temperatur und Druck abhängig sind und somit je nach der Art der Anwendung des Sprengstoffs wechseln. Die Unterschiede kommen in dem bei der Explosion entwickelten Gasvolumen dadurch zum Ausdruck, daß das Gasvolumen ungefähr umgekehrt proportional dem Wert von Q ist.

Stellt man sich nun vor, daß in zwei explosiblen Systemen die Detonationswelle mit gleicher Geschwindigkeit verläuft und die chemischen Vorgänge sich innerhalb der Welle in beiden Fällen gleichmäßig abspielen, so ist die Arbeitsfähigkeit A' der beiden Sprengstoffe proportional dem Volumen V der entwickelten Gase und der frei gewordenen Wärmemenge Q. Das Produkt $Q.V$ ist daher von Berthelot[2]) als das „charakteristische Produkt" eines Sprengstoffs bezeichnet und als Vergleichsmaßstab für die Sprengstoffe benutzt worden.

Wie wenig jedoch auch mit diesem Ausdruck das Wesen der Explosionsarbeit erfaßt ist, geht daraus hervor, daß er gar nicht de Dimension einer Arbeitsgröße hat und daß er sich für alle Verbrennung-reaktionen, auch die nicht explosiv verlaufenden, bei denen sich grun sätzlich der thermodynamische A-Wert erhalten ließe, bilden läßt. Di einzige zurzeit absolut bestimmbare Größe, die in der Kinetik der explo siven Reaktion auftritt, die Detonationsgeschwindigkeit, kommt dar nicht vor.

Daß das „charakteristische Produkt" für verwandte Sprengsto einen angenäherten Vergleich der Arbeitsfähigkeit gibt, zeigt folgen Überlegung: Denkt man sich den Sprengstoff zunächst unter konstante Druck p_0 und isotherm auf das Volumen V vergast, so leistet er di Arbeit $p_0.V$. Wird nunmehr die Wärmemenge Q, die gleich de Explosionswärme des Sprengstoffs sein soll, der Gasmasse zugeführt, sc

[1]) van 't Hoff, „Vorlesungen usw." **1**, 171.

[2]) Berthelot, „Sur la force de la poudre etc.", Paris 1871; Ann. chim phys. **23**, [4], 223 (1871).

erwärmt sich diese auf die Temperatur $\frac{Q}{c_p}$, wo c_p die Wärmekapazität der Gasmasse bei konstantem Druck bedeutet. Bei dieser Erwärmung dehnt sich das Gas von V auf $V.\alpha \frac{Q}{c_p}$ aus, wo α den konstanten Ausdehnungskoeffizienten der Gase $\frac{1}{273}$ bedeutet. Die nunmehr insgesamt geleistete Arbeit ist also

$$p_0 . V . \alpha \frac{Q}{c_p},$$

und dieser Ausdruck ist, da p_0 und c_p konstant sind, dem Produkt $Q.V$ proportional.

Diese Rechnung enthält noch eine wesentliche Ungenauigkeit. Wenn man für die theoretische Betrachtung den Explosionsvorgang in eine Vergasung und darauffolgende Erwärmung zerlegt, so muß man die Vergasung unter sehr hohem Druck von der Größenordnung der Detonationsdrucke sich abspielen lassen. Nach der Theorie von van der Waals[1]) verkleinert sich aber das Volumen eines Gases, das von dem kleinen Druck p_0 auf den sehr großen Druck p gebracht wird, nicht, wie dies nach dem nur für ideale Gase geltenden Gesetz von Boyle-Mariotte: $p_0 v_0 = p.v$ der Fall sein sollte, proportional dem Druck, so daß das Produkt aus Druck und Volumen konstant bliebe, sondern stärker, und es gilt, wenn p_0 einen kleinen und p einen sehr großen Druck bezeichnet, die Beziehung

$$p_0 v_0 = p(V - a).$$

Diese Gleichung ist aus der Clausiusschen Form der van der Waalsschen Gleichung[2]) abgeleitet, die nach p ausgedrückt lautet:

$$p = \frac{v_0 p_0}{273} \cdot \frac{T}{V-a} - \frac{f(T)}{(V-b)^2}$$

und die, da die Funktion $f(T)$ mit wachsender Temperatur sehr klein wird, in der obigen einfacheren Form geschrieben werden kann. In der Gleichung ist a die sogenannte „Volumkorrektion" oder das „Covolumen", das ist dasjenige Volumen, das die Gasmoleküle für sich, d. h. bei größter Zusammenpressung beanspruchen und das somit von dem Volumen des Explosionsraumes abzuziehen ist.

Entstehen bei der Explosion feste Produkte, so ist ihr Volumen u dem Wert von a zuzuzählen, so daß die Volumkorrektion $a + u$ wird.

---

[1]) van der Waals, „Over de continuiteit van den gas- en vloeistoftoestand", Leyden 1873, deutsch von Roth, Leipzig 1881 u. 1899; E. O. Meyer, „Die kinetische Theorie der Gase", Breslau 1899, S. 101 u. 326.

[2]) Vgl. Sarrau, „Introduction à la théorie des explosifs", Paris 1893, p. 51 und derselbe, „Théorie des explosifs", Paris 1895, p. 44; Mém. poudr. salp. 5, 125 (1892); 7, 191 (1894).

Aus der Gleichung

$$p_0 v_0 = p(V - a)$$

ergibt sich bei gleicher Durchführung der Rechnung für die Arbeit des Sprengstoffs nach der Erwärmung

$$p(V - a) = p_0 v_0 . \alpha T,$$

und wenn man

$$p_0 v_0 . \alpha T = f$$

setzt und statt V die Ladedichte, also

$$\frac{1}{V} = \Delta$$

einführt,

$$\frac{p(1 - a\Delta)}{\Delta} = f,$$

oder

$$p = \frac{\Delta f}{1 - a\Delta}.$$

Dieser von Abel[1]) angegebene Ausdruck: $\frac{\Delta f}{1 - a\Delta}$ kann somit, wenn man sich p für verschiedene Sprengstoffe konstant denkt, als Maß für die Arbeitsfähigkeit eines Sprengstoffs angesehen werden. Praktisch ist er nur bei ganz niederen Drucken, d. h. bei geringer Ladedichte benutzbar, da der Wert von a bei sehr hohen Drucken unbekannt ist (s. S. 40). Man muß sich daher annäherungsweise mit dem Wert f begnügen, der immer noch genauer ist, als das Berthelotsche Produkt.

Man bezeichnet f als „spezifischen Druck", weil man darunter den von der Gewichtseinheit in der Raumeinheit, also bei der Ladedichte 1, ausgeübten Druck versteht, in welchem Falle $p = f$ wird. Diese Bezeichnung ist aber irreführend, da in Wirklichkeit p nur dann gleich f wird, wenn man in dem Ausdruck

$$p . V = f, \quad V = 1$$

setzt. f hat also nicht die Dimension einer Kraft[2]), sondern die Dimension einer auf die Masseneinheit bezogenen Energie. Es ist demnach die Bezeichnung „spezifische Energie" richtiger und es ist das französische Wort „force", von dem der Buchstabe f herrührt, nicht mit „Kraft", sondern mit „Stärke" im Sinne von „Arbeitsfähigkeit" zu übersetzen (s. auch S. 66).

---

[1]) Vgl. Noble u. Abel, Phil. trans. **165**, 102 (1875). Noble u. Abel betrachten a als das von den nicht vergasbaren Bestandteilen eingenommene Volumen, das oben mit u bezeichnet wurde, kommen also zu derselben Formel wie kurz vorher van der Waals, nach dem a eine viel umfassendere Bedeutung zukommt. Vgl. auch Bollé, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 129 (1909).

[2]) Vgl. Emery, Mém. poudr. salp. **14**, 100, Fußnote (1907/08).

Mit dieser Begriffsbildung deckt sich wohl auch der von Waller [1]) gemachte Vorschlag, zwischen der „relativen Stärke“ und der „Wirksamkeit“ eines Sprengstoffs zu unterscheiden und unter jenem Ausdruck die auf die Gewichtseinheit, unter diesem die auf die Volumeinheit bezogene Volumvermehrung bei der Explosion zu verstehen.

Gasdruck („Sprengkraft“). In der Gleichung

$$p = \frac{v_0 \cdot p_0}{273} \cdot \frac{T}{V}$$

oder für reale Gase bei hohen Temperaturen

$$p = \frac{v_0 \cdot p_0}{273} \cdot \frac{T'}{(V-a)}$$

bedeutet p den Gasdruck, d. h. die bei dem Explosionsvorgang stattfindende Drucksteigerung. Der Gasdruck stellt die Ursache der Arbeitsleistung dar und man könnte ihn demnach als „Sprengkraft“ bezeichnen, wenn nicht auf diesen Ausdruck der gleiche Einwand wie für den „spezifischen Druck“ zuträfe, daß die Dimension des Gasdruckes (kg/qcm) nicht diejenige einer Kraft ist [2]). Immerhin paßt der Ausdruck „Sprengkraft“ besser für den Gasdruck, als, wie dies häufig geschieht, für die „Sprengwirkung“, d. h. die Kraftäußerung des Sprengstoffs auf die Umgebung. Schreibt man die erste Formel in der Form

$$\frac{p}{p_0} = \frac{v_0}{V} \cdot \frac{T}{273},$$

so sagt sie aus, daß die Druckzunahme oder das Verhältnis des Druckes vor und nach der Explosion von zwei Faktoren abhängt, nämlich von $\frac{v_0}{V}$, dem Verhältnis der Gasvolumina, und von $\frac{T}{273}$, dem Verhältnis der absoluten Temperaturen nach und vor der Explosion, und zwar bezeichnet man nach van 't Hoff [3]) $\frac{v_0}{V}$ als den „Volumfaktor“, $\frac{T}{273}$ als den „Temperaturfaktor“ und erkennt, daß der Volumfaktor bei den Gasmischungen sehr klein ist (vgl. Tabelle I), und daß diese Mischungen [4]) sich praktisch nicht als Sprengstoffe eignen.

Für die Berechnung des Druckes nach der Gleichung:

$$p = \frac{v_0}{273} \cdot \frac{p_0 \cdot T}{(V-a)} \text{ oder der Abelschen Form } p = \frac{f}{1-a\Delta}$$

bekommt man bei Schießmitteln, bei denen man geringere Ladedichten anwendet, oder bei Drucken bis zu etwa 8000 kg/qcm, wie sie von Noble

[1]) Journ. ind. eng. chem. **10**, 448 (1918).

[2]) Vgl. u. a. Schreber, Dingl. polyt. Journ. **330**, 423 (1915).

[3]) van 't Hoff, „Vorlesungen usw.“ **3**, 104.

[4]) Vgl. z. B. das Brit. Pat. 16656 (1886) von Newton.

in der Druckbombe gemessen worden sind, sehr brauchbare Werte. Als Wert für a kann man dabei nach van der Waals das Vierfache desjenigen Volumens annehmen, das die Moleküle selbst einnehmen. Gewöhnlich setzt man jedoch auf Grund der Versuche von Amagat[1]) und der Berechnung von Sarrau[2]) $a = {}^1/_{1000}$ des spezifischen Volumens. Berechnet[3]) man aber mit diesem Wert den Gasdruck bei größeren Ladedichten für verschiedene Sprengmittel, so steigen die Werte im Anfang langsam, dann immer rascher an, um in dem Augenblick unendlich zu werden, wo $\Delta = \frac{1}{a}$ ist. Dies tritt ein für:

Knallquecksilber	von der Maximaldichte	$\Delta = 4{,}43$,	bei	3,18	Ladedichte
Schwarzpulver	„ „ „	$\Delta = 1{,}82$,	„	2,05	„
Nitroglycerin	„ „ „	$\Delta = 1{,}60$,	„	1,40	„
Schießwolle	„ „ „	$\Delta = 1{,}30$,	„	1,16	„
Pikrinsäure	„ „ „	$\Delta = 1{,}74$,	„	1,14	„
Ammonnitrat	„ „ „	$\Delta = 1{,}71$,	„	1,02	„

d. h. bei brisanten Sprengstoffen weit unterhalb der Maximaldichte. Der Sarrausche Wert ist also für wechselnde Ladedichten unbrauchbar.

Zu demselben Ergebnis kommt man mit der Annahme von Mewes, der in seinen verschiedenen Abhandlungen über die Theorie der Sprengwirkung[4]) die Priorität für die Einführung des Covolumens in die Sprengstoffchemie beansprucht und der das verbesserte Gasspannungsgesetz auf das von Descartes begründete „Zwischenvolumengesetz" zurückführt. Mewes versteht unter a das Molekülvolumen, das er aus der Summe der einzelnen Molekül- und Atomvolumina ableitet. Damit erhält man aber nicht das Covolumen van der Waals', sondern einen viel kleineren, konstanten Wert, den man höchstens als untersten Grenzwert ansehen kann und der daher bei kleinen Ladedichten zu hohe Drücke liefert.

Man muß daher annehmen, daß der a-Wert bei steigenden Drücken nicht konstant bleibt, sondern beträchtlich abnimmt[5]). Außerdem ist er

---

[1]) Ann. chim. phys. [5] **29**, 68 (1893).

[2]) Compt. rend. **94**, 845 (1882); D. Berthelot, Compt. rend. **161**, 209 (1915).

[3]) Vgl. Sarrau, „Théorie etc.", S. 73 und Mém. poudr. salp. **7**, 225 (1894).

[4]) Zeitschr. d. deutsch. Ver. z. Förderung d. Luftschiffahrt, S. 33 (1884); Dingl. polyt. Journ. **315**, 331 (1901); Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. **79**, 255 (1900); Zeitschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **5**, 6 (1913); **8**, 53 ff. (1916); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 269, 372 (1916); **12**, 207 (1917); ferner Mewes, „Beitrag zur thermodynamischen Theorie der Sprengwirkung", Leipzig 1918.

[5]) Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 253 (1910); vgl. auch Nernst, „Theoretische Chemie", S. 212; sowie Wöhler u. Martin, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 1, 3 u. 74 (1917).

ohne Zweifel von der Gasart abhängig. Läßt man beispielsweise eine Abnahme auch nur bis $^2/_3$ des Sarrauschen Wertes zu, so erhält man Drücke, deren numerischer Wert auch bei den höchsten Ladedichten 100 000 Atm. nicht übersteigt. Eine Kontrolle des Wertes auf dem Wege des Versuches ist nicht möglich, da sich solche plötzlich auftretenden Drücke vorläufig nicht messen lassen.

Von anderer Seite [1]) wird auch angenommen, daß die Verbrennung in der Detonationswelle unvollständig ist, was natürlich auch eine Verringerung des Covolumens zur Folge hätte, doch ist dieser Annahme entgegenzuhalten, daß die hohen Drücke die schnelle Einstellung des Gleichgewichtes außer Frage stellen [2]).

Druckverlauf (Stoßkraft). Der maximale Wert von p ist rein theoretischer Natur. In Wirklichkeit wird er nie erreicht, da ein Teil der Wärme durch Leistung äußerer Arbeit, ferner durch Leitung, Strahlung usw. verloren geht. Dieser Verlust äußert sich darin, daß die wirklich erreichte Temperatur unter dem theoretischen Wert T bleibt. Er ist im übrigen um so geringer, je kürzer die Zeit ist, in welcher der Sprengstoff in die Gase zerfällt. Der wirkliche Arbeitswert wird somit der maximalen Arbeit um so näher kommen, je schneller die Explosion vor sich geht. Die gewaltige Arbeitsleistung der Sprengmittel gegenüber den Schießmitteln und die große Leistung dieser gegenüber derjenigen eines gewöhnlichen Verbrennungsvorganges findet darin eine weitere Stütze. Dafür wirkt die Ursache der Arbeitsleistung, die Kraft, auch nur eine sehr kurze Zeit. Sie äußert sich daher als „Stoßkraft“ in der Weise, daß sie den Masseteilen der Umgebung eine beträchtliche kinetische Energie („lebendige Kraft“) verleiht.

Je nach der Kürze der Zeit, in der die Kraft wirkt, kann die Arbeit entweder zur raschen Fortbewegung beweglicher Massen bei Schießmitteln, oder zu einer zerbrechenden (brisanten) Wirkung auf die umgebende Materie bei Sprengmitteln ausgenützt werden.

Trägt man die Zeit t und den Druck p in ein Koordinatensystem ein, so kennzeichnet (vgl. Fig. 3) die sehr steil ansteigende Kurve A den Druckverlauf eines brisanten Sprengstoffs, die Kurve B denjenigen eines schnell verbrennenden und die Kurve C den Verlauf eines langsam verbrennenden Treibmittels. Weiter stellen oa, ob, oc die Maximaldrücke, oa', ob', oc' die Zeiten dar, die bis zur Erreichung des Maximaldruckes verstrichen sind, od' würde bei Schießmitteln die Lauflänge oder der Geschoßweg im Rohr sein. Je steiler die Kurve ansteigt, desto größer ist die Stoßkraft und desto größer auch die in der Zeit od' geleistete Arbeit, die durch die von den

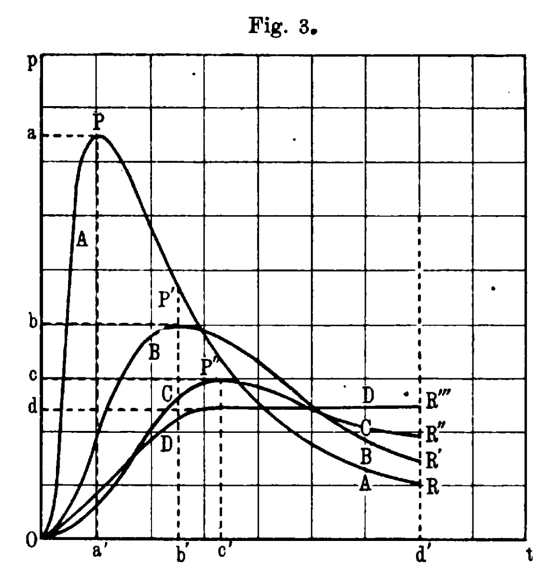
---

[1]) v. Jüptner, „Lehrbuch usw.“ **2**, 44; Taffanel und Dautriche, Compt. rend. **155**, 1595 (1912).

[2]) Vgl. u. a. Nernst, „Phys.-chem. Betrachtungen“ S. 31 (Fußnote).

Kurven umschlossenen Flächen ausgedrückt wird. Je größer aber die Stoßkraft ist, desto weniger geeignet ist der Sprengstoff als Treibmittel. Je langsamer dagegen die Kurve *c* am Anfang ansteigt, je weniger steil der Abfall des Druckes nach Erreichung des Maximums und je kleiner der Enddruck *d'* an der Mündung ist, desto mehr

Fig. 3.



Druckverlauf von Spreng- und Schießmitteln.

nähert sich das Pulver einem idealen „progressiven" Schießpulver. Die Kurve *D* würde die ideale Druckkurve bei unendlich langem Lauf darstellen.

Von diesen Erwägungen ausgehend, hat Heidenreich[1]) als Vergleichsmaßstab für die Wirkung einer Pulverladung das Verhältnis des mittleren zum maximalen Gasdruck $\eta = \frac{Pm}{Pmax}$, das beispielsweise in Fig. 3 durch $\frac{Od}{Ob}$ dargestellt ist, das Druckverhältnis genannt. Er unterscheidet dabei zahlenmäßig

scharf wirkende Pulversorten mit $\eta = 0{,}30 - 0{,}45$
mittel wirkende „ „ $\eta = 0{,}45 - 0{,}60$
milde wirkende „ „ $\eta = 0{,}60 - 0{,}75$

Je näher η dem Werte 1 kommt, desto besser soll sich das Pulver verwerten.

---

[1]) Kriegstechn. Zeitschr. **3**, 287 ff. (1900) u. **4**, 292 (1901); Heidenreich, „Die Lehre vom Schuß", **2**, 12, Berlin 1908.

Für die Berechnung wird der mittlere Gasdruck aus der dem Geschoß durch das Pulver erteilten lebendigen Kraft an der Mündung der Waffe abgeleitet[1]) nach der Formel:

$$P_m = \frac{(G + \frac{1}{2} L)\,\mathfrak{v}_0^2}{2\,g \,.\, s \,.\, q \,.\, 1{,}0333},$$

wo G das Geschoßgewicht,
$\mathfrak{v}_0$ die Geschoßgeschwindigkeit an der Mündung,
s der Geschoßweg im Rohr,
q der Geschoßquerschnitt,
g die Beschleunigung durch die Schwere,

bedeutet.

Der zeitliche Verlauf ist durch das Druckverhältnis nicht genügend berücksichtigt, er kommt nur so weit zur Geltung, als dadurch der Maximaldruck in dem oben erwähnten Sinne beeinflußt wird.

Für die Beurteilung eines Sprengstoffs ist also nicht nur der Maximaldruck, sondern auch die zeitliche Entwickelung des Druckes, der Druckverlauf, von Wichtigkeit.

Die Arbeitsleistung der Sprengstoffe ist somit auch keine dauernde. Sie unterscheidet sich von derjenigen mechanischer Vorgänge und der Kraftmaschinen dadurch, daß sie nur ganz kurze Zeit wirkt, dafür aber auch an beliebigem Ort und in kürzester Zeit in ihrem ganzen Umfang ausgelöst werden kann.

Von Bichel[2]) ist vorgeschlagen worden, die Arbeitsleistung der Sprengmittel in eine Druck- und Stoßwirkung zu zerlegen und für die erstere den Druck p, für die letztere den Ausdruck der mechanischen Bewegungsenergie $\frac{m\,\mathfrak{V}^2}{2}$ zu setzen, wo m die Masse der Explosionsprodukte und $\mathfrak{V}$ die experimentell ermittelte Detonationsgeschwindigkeit ist. Diesem Vorschlag ist aber entgegenzuhalten, daß die Explosionsprodukte selbst die Massenbewegung des den Sprengstoff umgebenden Stoffs nicht mitmachen, daß vielmehr die Energieübertragung auf einer Wellenbewegung beruht (s. S. 25). Außerdem würde nach dieser Formel, wenn man die Gewichtseinheit zugrunde legt, die Stoßwirkung proportional dem Quadrat der Detonationsgeschwindigkeit sein, was erfahrungsgemäß nicht der Fall ist.

Ermittelung der Gasdruckkonstanten. Die beiden für die Ermittelung des Gasdruckes wichtigen Konstanten eines Sprengstoffs sind, wie bereits erwähnt, das Gasvolumen und die Wärmemenge. Aus ihnen läßt sich mit Hilfe der spezifischen Wärme der Explosionsprodukte die Explosionstemperatur annähernd berechnen.

---

[1]) Heidenreich, a. a. O. **2**, 11.

[2]) Glückauf **41**, 465 (1905); vgl. auch Wöhler, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 949 (1909); Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 2091 (1911) und in Herzog, „Chemische Technologie der organischen Verbindungen", Heidelberg 1912, S. 515.

Zu den Werten der beiden Konstanten kann man auf zwei Wegen gelangen, entweder dadurch, daß man sie aus der mutmaßlichen Zersetzungsgleichung ableitet, oder daß man sie auf experimentellem Wege feststellt, die erhaltenen Gase durch die chemische Analyse auf ihre Bestandteile untersucht und auf den Untersuchungsergebnissen die weitere Berechnung aufbaut. Keines der beiden Verfahren ist wirklich einwandfrei. Im ersten Falle steht der genauen Berechnung die Schwierigkeit entgegen, daß man die chemische Umsetzung vieler Sprengstoffe bei den hohen Temperaturen nicht genau kennt, im zweiten Falle kommt dadurch ein Fehler zustande, daß die Untersuchung unter Bedingungen, die von den natürlichen in bezug auf Temperatur und Druck mehr oder weniger abweichen, vorgenommen werden muß. Für beide Fälle ist außerdem die genaue Kenntnis der spezifischen Wärmen bei hohen Temperaturen erforderlich. All das schließt jedoch nicht aus, daß die Berechnungen unter gewissen Umständen eine gute Kontrolle für den praktischen Versuch abgeben [1]).

Gasvolumen (Zersetzungsgleichung). Zur Ableitung des „Normal"- oder, wie man es gewöhnlich bezeichnet, des „spezifischen" Gasvolumens aus der Zersetzungsgleichung braucht man nur die Anzahl der Mole (g-Moleküle) mit 22,412 dem Molarvolumen [Volumen eines Mols in Litern] [2]) der Gase bei 0°, 760 mm Druck und 45° geographischer Breite zu multiplizieren und erhält so das Volumen in Litern ausgedrückt. Ist nämlich M das Molekulargewicht, v_0 das Gasvolumen bei 0° und 760 mm, so ist nach dem Gesetz von Avogadro $M . v_0$ für alle Gase = 22,412 Liter. Nimmt man z. B. für Nitroglycerin als (vereinfachte) Zersetzungsgleichung

$$2\,C_3H_5(ONO_2)_3 = 6\,CO_2 + 5\,H_2O + 3\,N_2 + {}^1/_2\,O_2$$

an, so berechnet sich das Gasvolumen v_0 aus $6 + 5 + 3 + 0{,}5 = 14{,}5$ Molen auf $14{,}5 \times 22{,}412 = 324{,}97$ Liter für 454,1 g des Sprengstoffs. Für die mittlere Lufttemperatur von 15° wird das Molarvolumen nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz zu

$$v_{15} = v_0(1 + \alpha t) = 22{,}412\left(1 + \frac{15}{273}\right) = 23{,}45 \text{ Liter},$$

so daß dieses sogenannte „technische" Volumen der Explosionsgase von Nitroglycerin $14{,}5 \times 23{,}45 = 340$ Liter ist.

Die Zersetzungsgleichung, d. h. das stöchiometrische Verhältnis der im Augenblick des höchsten Gasdruckes vorhandenen Zersetzungsprodukte, läßt sich nur bei binären Verbindungen, die bei der Explosion in ihre Elemente zerfallen (z. B. Stickstoffsilber, Chlorstickstoff, Acetylen und ähnlichen wenig in Frage kommenden Verbindungen),

---

[1]) Über eine graphische Methode zur Berechnung der Sprengstoffkonstanten (*f* und *t*) binärer Ammonsalpetergemische vgl. Schmerber, Bull. soc. ind. min. p. 179 (1915), II.

[2]) Vgl. Ostwald, „Prinzipien der Chemie", Leipzig 1907, S. 423.

und solchen Sprengstoffen, die genügend Sauerstoff enthalten, um eine vollständige Verbrennung des Wasserstoffs zu Wasser und des Kohlenstoffs zu Kohlensäure zu ermöglichen, mit einiger Sicherheit aufstellen. Aber auch in diesem günstigsten Falle kommt sie nur dann der Wirklichkeit nahe, wenn es sich um einen einheitlichen Sprengstoff (Nitroglycerin, Nitromannit) handelt; bei Gemengen weicht der Reaktionsvorgang bei der Schnelligkeit, mit der er sich abspielt, an und für sich schon von den theoretischen Verhältnissen ab, und er tut dies um so mehr, je weniger innig die Mischung war. Außerdem muß man annehmen, daß gerade bei den hohen Temperaturen, die bei der Zersetzung unter vollständiger Verbrennung auftreten, sich endothermische Verbindungen [1]), namentlich solche des Stickstoffs mit Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff [2]) in merklichen Mengen bilden. In der Tat lassen sich solche Verbindungen in vielen Fällen in den Produkten nachweisen. Beim praktischen Gebrauch der Sprengstoffe kommt hinzu, daß sich auch die Patronenhülle [3]) und der Stoff [4]) der nächsten Umgebung (Kohle usw.) an der chemischen Umsetzung beteiligt. Der Grad dieser Beteiligung läßt sich aber kaum in Rechnung ziehen, um so mehr, als durch die chemische Natur dieser Stoffe eine unvollständige Verbrennung stattfindet, die durch die Bildung von Kohlenoxyd [5]) nachgewiesen werden kann.

Reicht der Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung nicht aus, so bildet sich je nach den Druck- [6]) und Temperaturverhältnissen ein Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Explosionserzeugnissen heraus [7]). Nach einem Vorschlage von Mallard und Le Chatelier [8]),

---

[1]) Vgl. Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 249 (1910).

[2]) Taffanel, Compt. rend. **151**, 873 (1910); Mann, Arms a. explos. **19**, 50, 149 (1911); Journ. soc. chem. ind. **30**, 447, 1281 (1911); Taffanel und Dautriche, VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., New York. **4**, 131 u. 138 (1912).

[3]) Vgl. Moir, Proc. chem. met. a. min. soc. South Africa **4**, 46 (1904); Weiskopf, ebenda **9**, 258 (1909).

[4]) Über Einwirkung des Schwefels von Schwarzpulver auf Metalle vgl. Noble u. Abel, Phil. trans. roy. soc. **165**, 81 (1875); Debus, ebenda **173**, 545 (1882) und Lieb. Ann. **212**, 274 (1882).

[5]) Vgl. Guttmann, Dingl. polyt. Journ. **255**, 522 (1885); Georgi, Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen Sachsen **1**, 16 (1887); Cullen u. Greig, Proc. chem. met. a. min. soc. South Africa **9**, 144 (1908); Quarry **14**, 98 (1909); Weiskopf, a. a. O.; Nauckhoff, Bihang till jernkontorets annaler 1909; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 240 (1909); Dautriche, Compt. rend. **149**, 927 (1909); Ann. d. mines [10] **17**, 5 (1910) (Ermittelung aus der Sprengwirkung in der Erde); Taffanel, Compt. rend. **151**, 873 (1910); Young, Waff., Sprengst. u. Mun. **6**, 25 ff. (1910) (amerik. Sprengpulver); Mann, a. a. O.; Burrel, Journ. ind. eng. chem **4**, 96 (1912).

[6]) Vgl. Sarrau, Mém. poudr. salp. **10**, 44 (1899/1900).

[7]) Vgl. Häussermann, „Sprengstoffe usw.", S. 2; Sarrau, „Théorie des explosifs", p. 57; Kast, „Anleitung zur chemischen und physikalischen Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe", Braunschweig 1909, S. 1040 u. 1043; Mellor, „Chemical statics etc.", p. 492; Brunswig, „Explosivstoffe", S. 83.

[8]) Mém. poudr. salp. **2**, 445 u. 474 (1888); Ann. d. mines [8] **14**, 295 (1888).

die sich dabei auf die frühere Verbrennungstheorie von Kersten[1]) stützen, soll man hier so verfahren, daß man zunächst den Sauerstoff mit dem vorhandenen Kohlenstoff zu Kohlenoxyd vereinigt und dann den noch übrig bleibenden Sauerstoff zu gleichen Teilen mit dem Wasserstoff zu Wasser und mit Kohlenoxyd zu Kohlensäure verbindet. Ein derartiges Verfahren weicht aber jedenfalls in den meisten Fällen von der Wirklichkeit so stark ab, daß es kaum zu empfehlen ist[2]).

Den größten Schwierigkeiten begegnet die Aufstellung der Gleichung bei Sprengstoffen, die, wie das Schwarzpulver, große Mengen festen Rückstandes verschiedener Art hinterlassen. Hier ist man zum großen Teile auf Vermutungen angewiesen.

Bei der experimentellen Bestimmung der Zersetzungsprodukte liegen die Verhältnisse für die genaue Ermittelung der Zersetzungsgleichung nicht günstiger. Man muß auch hier annehmen, daß nach der Explosion während der Abkühlung eine Reihe von Zwischenreaktionen stattfinden, welche das Mengenverhältnis der Produkte verändern. Diese Annahme ist zuerst von Debus[3]) bei der Aufstellung seiner Theorie der Schwarzpulverzersetzung gemacht worden.

Als Bestandteile sind in den Sprengstoffgasen nachzuweisen:

a) Gase: Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Stickstoff, Wasser, Wasserstoff, Sauerstoff; ferner Methan und, wenn auch nur in geringen Mengen, andere Kohlenwasserstoffe; weiter Ammoniak, Cyanverbindungen, Acetylen, Stickstoffoxyde (Stickoxydul und Stickoxyd); bei schwefelhaltigen Sprengstoffen: Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd; bei chlorhaltigen: Chlorwasserstoff und Chlor.

b) Feste Stoffe: Kohlenstoff in amorphem Zustand (Ruß), Metalle als solche und in Form von Oxyden, Carbonaten, Bicarbonaten, Cyaniden, Sulfaten, Sulfiten, Sulfiden, Chloriden.

Besonders bemerkenswert ist das Auftreten von Ammoncarbonat und -bicarbonat.

Wenn nun auch die Zersetzungsgleichung sich in den meisten Fällen nicht genau ermitteln läßt, so lassen sich doch gewisse Grenzgleichungen aufstellen, zwischen denen die gesuchte Gleichung liegen muß. Die Grenzen sind durch die beiden Gleichungen gegeben, die dem Maximum und Minimum an Wärmemenge entsprechen[4]). Das erstere fällt mit dem kleinsten, das letztere mit dem größten Gasvolumen zusammen. Das Maximum an Wärmemenge wird aber durch das Auftreten der mehratomigen Gase, wie Kohlensäure, Wasser, Ammoniak,

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **84**, 290 (1861).
[2]) Vgl. Bone, Chem. news **102**, 309 (1910) (Kohlenwasserstoffverbrennung).
[3]) Lieb. Ann. **212**, 263, 307 (1882); Phil. trans. roy. soc. **173**, 523 (1882).
[4]) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **15**, 171 (1909/10).

Methan, im Gegensatz zu Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff usw. gekennzeichnet.

Außerdem stehen die oben genannten Produkte in gewissen gesetzmäßigen Beziehungen zueinander, die in den beiden Sätzen zum Ausdruck kommen, daß

a) mit steigender Temperatur diejenigen Reaktionen gestärkt werden, die mit einer Wärmebindung verknüpft sind (Prinzip von van 't Hoff);

b) mit steigendem Druck diejenigen, welche einer Volumverminderung Rechnung tragen [Prinzip von Le Chatelier][1]).

Das erste Prinzip ist der Bildung der endothermischen, das zweite der Bildung der mehratomigen Verbindungen günstig. Im übrigen wirken beide einander entgegen, doch kann man annehmen, daß besonders bei der Detonation der Sprengmittel der Einfluß des Druckes denjenigen der Temperatur überwiegt, da jener mit der Ladedichte sehr rasch zunimmt, während die Temperatur nur mäßig steigt.

Man kann daher auch die früher vielfach angenommene[2]) Dissoziation von Gasen, wie Kohlendioxyd und Wasserdampf, vernachlässigen[3]). Es ist im Gegenteil die Neigung zur Assoziation vorhanden.

In den Fällen, wo sich feste Produkte bilden, ist anzunehmen, daß sich diese als sogenannte Bodenkörper abscheiden und dann an den sekundären Reaktionen nicht mehr beteiligen. Dies hat zur Folge, daß die Reaktionen mehr und mehr nach der Richtung, in der sich diese festen Verbindungen bilden, verlaufen[4]) und daß die als Salze ausgeschiedenen gasförmigen Verbindungen (Kohlensäure, Cyanwasserstoff, Ammoniak, Wasser usw.) sich auf Kosten der anderen Bestandteile nachbilden.

Im übrigen sind die bei der Zersetzung des Sprengstoffs durch Einwirkung von Wärme oder Druck entstehenden gasförmigen Bestandteile, die im wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und deren Verbindungen bestehen, durch eine Reihe von Reaktionen miteinander verknüpft. Diese Reaktionen lassen sich kaum erschöpfend angeben, doch kann man immerhin annehmen, daß die folgenden eine mehr oder weniger bedeutende Rolle spielen.

Die Hauptreaktionen müssen exothermisch sein und auf der Verbindung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit Sauerstoff beruhen. Es mag dabei dahingestellt bleiben, ob der Sprengstoff durch den Initialimpuls wirklich in die elementaren Bestandteile zerlegt wird[5]).

---

[1]) Compt. rend. 99, 786 (1884).

[2]) Vgl. Berthelot, „Sur la force etc." 1, 23; Häussermann, „Sprengstoffe usw.", S. 2.

[3]) Vgl. Le Chatelier, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 782 (1888); Brunswig, „Explosivstoffe", S. 87.

[4]) Vgl. Ostwald, „Prinzipien usw.", S. 476.

[5]) Über den mutmaßlichen Vorgang bei der Explosion und die betreffende Literatur vgl. Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. 5, 207 (1900).

Als Grundreaktionen sind die folgenden drei anzusehen:

$$2C + O_2 = 2CO \quad (+ 52 \text{ Cal}) \quad \ldots \ldots \quad a)$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \quad (+ 136{,}6 \text{ ,, }) \quad \ldots \ldots \quad b)$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \quad (+ 116{,}4 \text{ ,, }) \quad \ldots \ldots \quad c)$$

Zu ihnen treten als weitere exothermische Reaktionen, jedoch von viel geringerer Bedeutung, hinzu:

$$C + 2H_2 = CH_4 \quad (+ 18{,}9 \text{ Cal}) \quad \ldots \ldots \quad d)$$

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \quad [+ 24{,}4 \text{ ,, }]^{1)} \quad \ldots \ldots \quad e)$$

Die ersten drei Reaktionen spielen eine um so größere Rolle, je mehr Sauerstoff, die letzten beiden, je mehr Wasserstoff der Sprengstoff enthält [2]. Beide Möglichkeiten schließen sich aber bei den chemisch einheitlichen Sprengstoffen im allgemeinen aus, da diese im wesentlichen nitrierte Alkohole oder Kohlenwasserstoffe sind, deren Wasserstoff durch die Sauerstoffgruppen ersetzt ist.

Aus der Gleichung b) und c) entsteht durch Subtraktion das sogenannte Wassergasgleichgewicht, das bei allen Verbrennungen von Wichtigkeit ist:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad (+ 10{,}1 \text{ Cal}) \quad \ldots \ldots \quad f)$$

während auf die gleiche Weise aus c) und a) die Gleichgewichte

$$\left.\begin{aligned} H_2 + CO &\rightleftarrows H_2O + C \quad (+ 32{,}2 \text{ Cal}) \\ 2H_2 + CO_2 &\rightleftarrows 2H_2O + C \quad (+ 22{,}1 \text{ ,, }) \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad g)$$

entstehen und aus b) und a) das Gleichgewicht:

$$2CO \rightleftarrows CO_2 + C^{3)} \quad (+ 42{,}3 \text{ Cal}) \quad \ldots \ldots \quad h)$$

sich bildet. Aus der Verbindung von d) und g) ergibt sich die Reaktion:

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O \quad (+ 51{,}1 \text{ Cal}) \quad \ldots \ldots \quad i)$$

und aus d) und h) die Reaktion:

$$2CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + CO_2 \quad (+ 61{,}2 \text{ Cal}) \quad \ldots \ldots \quad k)$$

Weiter sind g) und k) verknüpft durch ($k - 2g$):

$$2H_2O + 2C \rightleftarrows CH_4 + CO_2 \quad (- 3{,}2 \text{ Cal}) \quad \ldots \ldots \quad l)$$

---

[1]) Vgl. Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 244 (1910); **19**, 53 (1913); Journ. soc. chem. ind. **33**, 53 (1914).

[2]) Vgl. die Untersuchungen von Sarrau u. Vieille, Compt. rend. **90**, 1058, 1112 (1880); Mém. poudr. salp. **2**, 126 (1885); Macnab, Ristori und Leighton, Proc. roy. soc. **56**, 8 (1894); Journ. soc. chem. ind. **23**, 298 (1904); Noble, Phil. trans. roy. soc. **205**, 201 (1905); **206**, 453 (1906); Dyn. A.-G. vorm. A. Nobel & Co., Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 1 (1906).

[3]) Vgl. auch Rhead u. Wheeler, Journ. soc. chem. **97**, 2178 (1910).

Ferner kommen in Betracht die Acetylenbildung [1]):

$$H_2 + 2\,C = C_2H_2 \quad (-\,53{,}0\,\text{Cal}) \;\ldots\ldots\; \text{m)}$$

und die Cyan- und Cyanwasserstoffbildung [2]):

$$2\,C + N_2 = (CN)_2 \quad (-\,71{,}0\,\text{Cal}) \;\ldots\ldots\; \text{n)}$$
$$2\,C + N_2 + H_2 = 2\,HCN \quad (-\,59{,}6 \;\text{„}\;) \;\ldots\ldots\; \text{o)}$$

Schließlich sind bei Gegenwart von freiem Sauerstoff die Stickoxyd- und Stickoxydulreaktion zu berücksichtigen, von denen die letztere wegen der dabei stattfindenden Volumkontraktion wichtig ist:

$$N_2 + O_2 = 2\,NO \quad (-\,43{,}2\,\text{Cal}) \;\ldots\ldots\; \text{p)}$$

und

$$2\,N_2 + O_2 = 2\,N_2O \quad (-\,38{,}0 \;\text{„}\;) \;\ldots\ldots\; \text{q)}$$

Alle diese Gleichungen sagen vor allem aus, daß überall, wo die Produkte der einen Seite auftreten, auch die der anderen in mehr oder weniger großen Mengen vorhanden sein müssen, und daß die Reaktionen nach dem Gesetz der Massenwirkung sich mit dem Mengenverhältnis der einzelnen Bestandteile ändern und somit von der chemischen Zusammensetzung des Sprengstoffs abhängig sind. Sie zeigen ferner diejenigen Reaktionen an, die mit steigender Temperatur geschwächt oder gestärkt werden, also unter Wärmeentwickelung oder Wärmebindung verlaufen, und lassen auch erkennen, welche Reaktionen durch Druck begünstigt werden.

Geht eine exothermische Reaktion, wie die Kohlenoxydbildung (a) unter Volumvermehrung vor sich, so muß sie bei der Explosion sehr bald zum Stillstand kommen und durch andere verdrängt werden. Verläuft sie dagegen wie die Wassergasreaktion ohne Änderung des Volumens, so wird sie sich bald umkehren und in dem Sinne (von rechts nach links) verlaufen, in dem sie Wärme verbraucht. Dieser Punkt tritt, wie das eingehende Studium der Reaktion [3]) gezeigt hat, etwa bei der Temperatur 830° ein, bei der der Gleichgewichtswert

$$\frac{H_2O\,.\,CO}{CO_2\,.\,H_2} = k$$

durch 1 geht.

Man kann daher annehmen, daß die Wassergasreaktion bei der Sprengstoffexplosion nicht allein maßgebend ist und nur bei verhältnismäßig niederen Drücken und Temperaturen, also bei kleinen Ladedichten und deshalb höchstens bei Schießmitteln von Bedeutung für die Zusammensetzung der Gase im Augenblick des höchsten Gasdruckes sein kann.

---

[1]) Vgl. auch Pring u. Hutton, Journ. chem. soc. **89**, 1600 (1906); **97**, 498 (1910).

[2]) Über die Blausäurebildung aus Kohlenoxyd und Ammoniak bei höheren Drücken vgl. Stähler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **47**, 909 (1914).

[3]) Vgl. Haber, „Thermodynamik technischer Gasreaktionen“, München und Berlin 1905, S. 128.

Bei höheren Drücken und Temperaturen, also insbesondere bei Sprengmitteln, werden diejenigen Reaktionen in den Vordergrund treten, die durch Druck begünstigt werden, bei denen somit höher molekulare Gase oder Kohlenstoff auftreten. In der Tat beobachtet man bei der Detonation von Nitroverbindungen selbst dann, wenn genügend Sauerstoff zur Bildung von Kohlenoxyd vorhanden ist, wie z. B. bei Pikrinsäure, das Auftreten von freiem Kohlenstoff und von großen Mengen von Kohlensäure neben wenig Methan und Ammoniak. Das letztgenannte Produkt wird sich um so leichter bilden können, weil es mit Kohlensäure und Wasser zu Ammoncarbonat und -bicarbonat zusammentritt, die sich als Bodenkörper ausscheiden (s. S. 47). Wenn aber Wasser und Kohlensäure den Gasen entzogen werden, so wird auch die Bildung von Methan nach Gleichung i) und k) begünstigt. Noch günstiger für die Methanbildung liegen die Verhältnisse bei Sprengstoffen, welche Alkalisalze enthalten oder aus solchen bestehen (Pikrate), weil dann die Ausscheidung fester Bicarbonate weiter gefördert wird. Es müssen also hier die Reaktionen b), c), d) und e) eine Rolle spielen und die Reaktion a) und f) überlagern, was durch die Gleichungen g), h) i) und k) zum Ausdruck gebracht ist.

Je höher nun weiter die Temperatur bei der Explosion steigt, desto mehr werden auch die endothermischen Reaktionen (Cyan-, Cyanwasserstoff- und Acetylenbildung), die vom Druck unabhängig sind, zur Geltung kommen, und zwar um so mehr, je weniger Wärme sie verbrauchen. Es läßt sich auch wirklich Acetylen und Cyanwasserstoff in den Produkten häufig nachweisen. Wenn dieser Nachweis gelingt, so ist dies ein Zeichen, daß die Gase sich von ihrem Gleichgewichtszustand bei der Maximaltemperatur nicht allzusehr entfernt haben können, da im allgemeinen die endothermischen Gase bei ihrer Unabhängigkeit vom Druck ebenso leicht zerfallen, wie sie sich bilden.

Eine endothermische Reaktion, auf die der Druck ohne Einfluß ist, ist auch die Gleichung l), die Methanbildung aus Wasser und Kohlenstoff.

Welche Reaktionen in jedem einzelnen Fall in Frage kommen, oder, allgemein ausgedrückt, bei welchen Temperaturen und Drücken das Optimum der einzelnen Reaktionen liegt und in welcher Reihenfolge sie vor sich gehen, entzieht sich vorläufig der genaueren Beurteilung. Aufschluß darüber kann nur ein genaues Studium der Abhängigkeit von Temperatur und Druck geben. Der Einfluß der Temperatur ist allerdings heute schon mehr oder weniger genau bekannt[1]), derjenige des hohen Druckes aber noch nicht genügend geklärt.

Zweifellos stellen sich alle durch die oben genannten Reaktionen ausgedrückten Gleichgewichte bei den hohen Temperaturen und Drücken augenblicklich ein, so daß nicht zu befürchten ist, daß eine oder die andere Reaktion selbst bei der sehr kurzen Explosionszeit hinter dem

[1]) Vgl. Pollitzer, „Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem". Stuttgart 1912.

Gleichgewicht zurückbleibt. Es wird auch die rasche Einstellung des Gleichgewichtes durch den katalytischen Einfluß der heißen Gefäßwandung und gewisser Explosionsprodukte sehr begünstigt.

Wie aus vorstehenden Ausführungen zu entnehmen ist, muß sich bei jeder Explosion der Reaktionsvorgang nicht nur während der Druckentwickelung, sondern auch beim Druckabfall, also bei der Abkühlung der Gase ändern, und es ist deshalb ausgeschlossen, daß die Gase nach der Abkühlung dieselbe Zusammensetzung haben, wie im Augenblicke des höchsten Druckes, und daß man durch Analyse der abgekühlten Gase den genauen Zustand bei der Maximaltemperatur erfährt. Auf diese Tatsache ist wiederholt [1]) hingewiesen worden, insbesondere hat Hoitsema [2]) die Veränderlichkeit der Gase von rauchlosem Pulver bei der Abkühlung betont, und Dixon [3]) hat den Beweis für die Abhängigkeit des jeweiligen Zustandes von der Art der Abkühlung an den explosiven Gasgemischen erbracht.

Das Gleichgewicht wird nun um so weniger Gelegenheit haben, sich zu ändern, je schneller die Abkühlung vor sich geht, je schneller also der Temperatur- und Druckabfall erfolgt, da in gleichem Sinne auch die Reaktionsgeschwindigkeit verzögert wird. Man wird also durch rasche Abkühlung der Gase („Einfrieren des Gleichgewichts“), oder, was dasselbe ist, dadurch, daß man den Gasen Gelegenheit zur Arbeitsleistung gibt, dem gesuchten Zustand näher kommen. Das erste Mittel hat Hoitsema [4]) vorgeschlagen, das zweite ist bereits im Jahre 1863 von Karolyi [5]) bei Schwarzpulver und Schießwolle derart versucht worden, daß diese Sprengstoffe innerhalb einer Kapsel, die in einer evakuierten Bombe aufgehängt war, zur Explosion gebracht wurden. Beide Verfahren sind jedoch zur Ermittelung der Maximalleistung der Schießmittel nicht anwendbar, da durch sie nicht nur die Abkühlungs-, sondern auch die Druckperiode beeinflußt wird [6]) und somit die bei freier Explosion auftretende Maximaltemperatur nicht erreicht wird; auch lassen sie einen Vergleich mit den Verhältnissen in der Waffe nicht zu, da die Arbeitsleistung und der Wärmeverbrauch in beiden Fällen verschieden ist. Dagegen hat sich bei Versuchen des Militärversuchsamtes im Jahre 1909 ergeben, daß die zweite Methode bei Sprengmitteln unter gewissen Einschränkungen [7]) einigermaßen

---

[1]) Vgl. Anm. 7, S. 45.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 690 (1898).

[3]) Phil. trans. roy. soc. **175**, 618 (1884); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2420 (1905); vgl. auch die Versuche von Bötsch, Lieb. Ann. **210**, 207 (1881).

[4]) A. a. O.; vgl. auch Kast, „Anleitung usw.“, S. 1044 und Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 252 (1910).

[5]) Dingl. polyt. Journ. **169**, 428 (1863); Pogg. Ann. **118**, 554 (1863); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 105 (1910); vgl. auch Noble, Proc. roy. soc. **56**, 206 (1894); D. R.-P. Nr. 229 103 (1909).

[6]) Vgl. auch Debus, Lieb. Ann. **212**, 294, 301 (1882); **213**, 24 (1882); Phil. trans. roy. soc. **173**, 546 (1882).

[7]) Vgl. Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 252 (1910).

brauchbare Werte ergibt. Diese Werte stimmen mit den S. 89 u. 99 erwähnten Versuchen des Verfassers, soweit das Verhältnis von Kohlensäure zu Kohlenoxyd in Betracht kommt, hinreichend überein. Auch die in gleicher Richtung angestellten Versuche von Poppenberg und Stephan[1]) führten zu ähnlichen Ergebnissen.

Als weitere Schlußfolgerung ergibt sich, daß die Gaszusammensetzung im Augenblick des höchsten Druckes sich auch mit der Ladedichte ändern muß. Allerdings wird mit steigender Ladedichte die bei der Abkühlung eintretende Verschiebung des Gleichgewichts größer, da sich die Gase um so langsamer abkühlen, je größer ihre Masse ist[2]).

Auf die Bedeutung der Wassergas- und der Methanreaktion für die Explosion der Sprengstoffe ist zuerst von Sarrau und Vieille[3]) hingewiesen worden. Später hat Hoitsema[4]) die Gleichgewichtskonstante der Wassergasreaktion für verschiedene von Macnab und Ristori[5]) untersuchte Pulversorten berechnet, doch haben diese Berechnungen wegen der damals noch nicht genügend bekannten Werte der spezifischen Wärmen bei hohen Temperaturen und der (absichtlich) nicht berücksichtigten Veränderung der Gase bei der Abkühlung nur geschichtlichen Wert[6]).

In neuester Zeit sind die Versuche Hoitsemas von Poppenberg und Stephan[7]) fortgesetzt worden. Dabei wurde der experimentelle Nachweis erbracht, daß, wenn man bei der Explosion von Pulvern die Wassergasreaktion allein zugrunde legt, die Zusammensetzung der erkalteten Gase von ihrer Abkühlungsgeschwindigkeit und der angewandten Ladedichte abhängig ist. Da aber das Gleichgewicht dieser Reaktion sich mit steigender Ladedichte und damit mit abnehmender Abkühlungsgeschwindigkeit in der Richtung der Kohlensäurebildung verschiebt, so sehen Poppenberg und Stephan darin die Ursache dafür, daß auch die experimentell bestimmte Wärmemenge mit steigender Ladedichte zunimmt. Nach dieser Ansicht müßte somit die wirkliche Wärmemenge von der Ladedichte unabhängig sein. Ferner sollte der gleichfalls mit steigender Ladedichte gefundene vermehrte Methangehalt der Gase ausschließlich sekundärer Natur sein, weil diese Reaktion zu langsam verlaufe, als daß sich ihr Gleichgewicht während der kurzen Explosionszeit einstellen könne, und schließlich sollten dieselben Verhältnisse ebenso wie für Pulver auch für die detonierenden Sprengmittel maßgebend sein.

---

[1]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 293 (1910).

[2]) Vgl. Poppenberg u. Stephan, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 283 (1909).

[3]) Mém. poudr. salp. **2**, 126 (1885); Compt rend. **105**, 1222 (1887); vgl. auch Mallard u. Le Chatelier, Mém. poudr. salp. **2**, 445, 474 (1888) und Ann. d. mines [8] **14**, 295 (1888).

[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 686 (1898).

[5]) Proc. roy. soc. **56**, 8 (1894).

[6]) Vgl. Haber, „Thermodynamik usw.“, S. 120.

[7]) A. a. O., S. 281 ff. u. 370 ff.; **5**, 266 ff. (1910).

Die Versuchsergebnisse von Poppenberg und Stephan wurden, soweit sie sich auf rauchschwache Pulver beziehen, durch Muraour[1]) bestätigt, so daß für diesen Fall der Beweis erbracht ist, daß die Hauptmenge des Methans bei der Abkühlung der Gase entsteht.

Gegen die übrigen von Poppenberg und Stephan ausgesprochenen Schlußfolgerungen sind vom Verfasser[2]) verschiedene Bedenken geltend gemacht worden, die sich auf folgende Annahmen stützen: Die Methanbildung tritt zwar bei der Pulverzersetzung nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit auf, sie erfolgt aber bei den hohen Drücken augenblicklich und ist von der Zusammensetzung des Sprengstoffs, insbesondere von der Kohlenstoff- und Wasserstoffkonzentration abhängig. Es gelingt ohne Zuhilfenahme besonderer hypothetischer Annahmen nicht, für die höheren Ladedichten mit Hilfe der umgerechneten Gasmengen und der experimentell gefundenen Gasdruckwerte Explosionstemperaturen zu errechnen, die mit den aus Wärmemenge und spezifischen Wärmen berechneten übereinstimmen. Bei den Sprengmitteln, wo es sich um Drücke von mehreren zehntausend Atmosphären handelt, sind die Verhältnisse viel verwickelter als bei den Pulvern, und man ist daher bei diesen auf mehr oder weniger unsichere Vermutungen angewiesen. Bei den Schießmitteln kann man wenigstens aus der leidlichen Übereinstimmung, die sich bei den aus beiden Methoden der Temperaturberechnung ermittelten Werten ergibt, den Schluß ziehen, daß die durch die ungenaue Aufstellung der Zersetzungsgleichung nach dem herkömmlichen Verfahren entstehenden Fehler nicht allzu groß sein können, oder daß sie sich wenigstens mit den anderen Fehlern, die man bei der Berechnung begeht, ausgleichen.

Der Ansicht, daß die Wärmemenge für jeden Sprengstoff konstant und unabhängig von dem erreichten Druck ist, steht im besonderen der Umstand entgegen, daß die chemischen Gleichgewichte vom Druck mehr oder weniger abhängig sind und daß somit die Gaszusammensetzung sich mit dem Druck ändert. Auch der Annahme, daß die sekundären, d. h. nach Erreichung des höchsten Gasdruckes auftretenden Reaktionen für die Wirkung der Sprengstoffe nicht in Frage kommen, kann man nicht beistimmen; diese Reaktionen spielen vielmehr in vielen Fällen eine ebenso wichtige Rolle wie diejenigen, welche während der Druckentwickelung vor sich gehen. Zweifellos ist bei den Schießmitteln neben der Dichte und äußeren Form der Pulverkörner die Art und Wärmetönung der aufeinanderfolgenden Reaktionen von Einfluß auf die Verbrennungsgeschwindigkeit. Besonders in Betracht kommt dies aller Wahrscheinlichkeit nach für die „progressiven" Pulver, und es ist daher sowohl bei diesen wie bei den Sprengmitteln die Schnelligkeit des Druckabfalles bei der Beurteilung ihrer Wirkung zu berücksichtigen, da dadurch die Gase noch längere Zeit in Spannung erhalten werden und somit auch nach Erreichung des Maximaldruckes noch Arbeit leisten.

[1]) Compt. rend. **168**, 995 (1919).

[2]) Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 205 ff., 376 ff. (1910).

Ein charakteristisches Beispiel bilden hier die Aluminiumsprengstoffe. Man muß aus verschiedenen Beobachtungen schließen, daß das Aluminium erst, nachdem der Maximaldruck erreicht ist, mit den Detonationsgasen reagiert und so einen raschen Druckabfall verhindert. Es ist daher auch nicht unbedingt richtig, wenn man die Berechnung der Explosionstemperatur und des Gasdruckes nach der Zersetzungsgleichung vornimmt, da dadurch zu hohe (Maximal-)Werte erhalten werden. Trotzdem darf man aber die Verbrennung des Aluminiums nicht vernachlässigen und muß sie in der Wärmemenge zum Ausdruck bringen [1]). Es ist Sache der Technik, solche Sprengstoffe dort anzuwenden, wo sie ihre volle Wirkung entfalten können, wie man auch bestrebt sein muß, die gesamte von einem Pulver entwickelte Wärme auszunutzen.

Eine endgültige Klärung der Frage nach der Art der Zersetzung der Pulver und namentlich derjenigen der Sprengmittel scheint demnach noch auszustehen und bedarf weiterer experimenteller Untersuchungen. Die Aufstellung einer Zersetzungsgleichung [2]) ist daher auch heute noch mit großen Schwierigkeiten verknüpft, und es kann sich daher bei den nachfolgenden Beispielen nur um einen Versuch handeln, eine grobe Annäherung an die Wirklichkeit unter möglichst vollständiger Berücksichtigung der Nebenreaktionen zu erreichen.

1. *Vollständige Verbrennung* (Detonation und Explosion).

Nitroglycerin.

$$32\,C_3H_5(ONO_2)_3 = 96\,CO_2 + 80\,H_2O + 6\,NO + 45\,N_2 + 5\,O_2$$

$$\begin{bmatrix} \text{Mol} = 7264 \\ Q_1 = 3014 \text{ Cal} \end{bmatrix} \qquad \begin{aligned} Q &= 1455 \text{ Cal} \\ v_0 &= 715 \text{ Liter} \\ t &= 4250^0. \end{aligned}$$

2. *Unvollständige Verbrennung.*

a) Detonation.

Schießwolle (trocken) mit 13,1 Proz. Stickstoff:

$$2\begin{Bmatrix} C_{24}H_{29}O_9\,(O.NO_2)_{11} \\ C_{24}H_{30}O_{10}(O.NO_2)_{10} \end{Bmatrix} = \begin{aligned} &36\,CO_2 + 47\,CO + 4\,CH_4 + 39\,H_2O \\ &+ 2\,C_2H_2 + 3\,HCN + 3{,}5\,H_2 \\ &+ 18{,}5\,N_2 + 2\,NH_4HCO_3 \end{aligned}$$

$$\begin{bmatrix} \text{Mol} = 4482 \\ Q_1 = 2574 \text{ Cal} \end{bmatrix} \qquad \begin{aligned} Q &= 1025 \text{ Cal} \\ v_0 &= 765 \text{ Liter} \\ t &= 3100^0. \end{aligned}$$

---

[1]) Vgl. Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 251 (1910).

[2]) Über eine graphische Methode zur Ermittelung der Zersetzungsgleichung von Sprengstoffen mit wechselnder Zusammensetzung vgl. Debus, Lieb. Ann. **213**, 40 (1882); Phil. trans. roy. soc. **173**, 577 (1882); Nickel, Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 454 (1892). Über die Art der Berechnung von Verbrennungsgleichungen bei gemischten Sprengstoffen: Billwiller, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 6 (1917).

Schießwolle (naß) mit 13,1 Proz. Stickstoff und 16 Proz. Wassergehalt:

$$2\left\{\begin{matrix} C_{24}H_{29}O_9\,(ONO_2)_{11} \\ C_{24}H_{30}O_{10}(ONO_2)_{10} \end{matrix}\right\} + 48H_2O = 41CO_2 + 37CO + 5CH_4 + 63H_2O + C_2H_2 + HCN + 7{,}5\,H_2 + 15{,}5N_2 + 10NH_4HCO_3$$

$$\begin{bmatrix} \text{Mol} = 5346 \\ Q_1 = 5886 \text{ Cal} \end{bmatrix} \quad Q = 875 \text{ Cal},\quad v_0 = 720 \text{ Liter},\quad t = 2260^0.$$

Pikrinsäure:

$$16\,C_6H_3O(NO_2)_3 = 32\,CO_2 + 40\,CO + 4\,CH_4 + 2\,H_2O + 3\,C_2H_2 + 3HCN + 4{,}5H_2 + 21{,}5N_2 + 2NH_4HCO_3 + 9\,C$$

$$\begin{bmatrix} \text{Mol} = 3664 \\ Q_1 = 748{,}8 \text{ Cal} \end{bmatrix} \quad Q = 1000 \text{ Cal},\quad v_0 = 675 \text{ Liter},\quad t = 3230^0.$$

Kaliumpikrat:

$$16\,C_6H_2(NO_2)_3OK = 31CO_2 + 32CO + 5CH_4 + C_2H_2 + 5H_2 + 22N_2 + 6\,K_2CO_3 + 4\,KCN + 16\,C$$

$$\begin{bmatrix} \text{Mol} = 4272 \\ Q_1 = 1845 \text{ Cal} \end{bmatrix} \quad Q = 865 \text{ Cal},\quad v_0 = 505 \text{ Liter},\quad t = 3100^0.$$

Trinitrotoluol:

$$16\,C_7H_5(NO_2)_3 = 20\,CO_2 + 47\,CO + 7\,CH_4 + H_2O + 2\,C_2H_2 + 2\,HCN + 14{,}5\,H_2 + 21{,}5\,N_2 + 3\,NH_4HCO_3 + 29\,C$$

$$\begin{bmatrix} \text{Mol} = 3632 \\ Q_1 = 256 \text{ Cal} \end{bmatrix} \quad Q = 950 \text{ Cal},\quad v_0 = 690 \text{ Liter},\quad t = 2820^0.$$

Dinitrobenzol:

$$16\,C_6H_4(NO_2)_2 = 10\,CO_2 + 38\,CO + 10\,CH_4 + C_2H_2 + HCN + 5{,}5\,H_2 + 14{,}5\,N_2 + 2\,NH_4HCO_3 + 33\,C$$

$$\begin{bmatrix} \text{Mol} = 2688 \\ Q_1 = 109 \text{ Cal} \end{bmatrix} \quad Q = 870 \text{ Cal},\quad v_0 = 670 \text{ Liter},\quad t = 2500^0.$$

b) Explosion.

Rauchschwaches Nitrocellulosepulver:

$$4\,C_{24}H_{30}O_{10}(ONO_2)_{10} = 30\,CO_2 + 58\,CO + 2\,CH_4 + 36\,H_2O + C_2H_2 + 2\,HCN + 13\,H_2 + 19\,N_2 + 2\,NH_4HCO_3$$

$$\begin{bmatrix} \text{Mol} = 4392 \\ Q_1 = 2692 \text{ Cal} \end{bmatrix} \quad Q = 925 \text{ Cal},\quad v_0 = 845 \text{ Liter},\quad t = 2850^0.$$

Rauchschwaches Nitroglycerinpulver (Deutsches Würfelpulver):

$$14 \begin{Bmatrix} C_{24}H_{29}O_9\,(ONO_2)_{11} \\ C_{24}H_{32}O_{12}(ONO_2)_8 \end{Bmatrix} + 88\,C_3H_5(ONO_2)_3 = 468\,CO_2 + 356\,CO + 487\,H_2O + 21\,C_2H_2 + 35\,HCN + 24\,H_2 + 230\,N_2 + 35\,NH_4HCO_3$$

$$\begin{bmatrix} \text{Mol} = 50090 \\ Q_1 = 27034\ \text{Cal} \end{bmatrix} \qquad \begin{aligned} Q &= 1190\ \text{Cal} \\ v_0 &= 730\ \text{Liter} \\ t &= 3400^0. \end{aligned}$$

Schwarzpulver[1]):

$$74\,KNO_3 + 32\,S + \underset{\text{(Kohle)}}{16\,C_6H_2O} = 56\,CO_2 + 14\,CO + 3\,CH_4 + 2\,H_2S + 4\,H_2 + 35\,N_2 + 19\,K_2CO_3 + 7\,K_2SO_4 + 2\,K_2S + 8\,K_2S_2O_3 + 2\,KCNS + (NH_4)_2CO_3 + \underbrace{C + S}_{\text{(unverbrannt)}}$$

$$\begin{bmatrix} \text{Mol} = 9038 \\ Q_1 = 9926\ \text{Cal} \end{bmatrix} \qquad \begin{aligned} Q &= 665\ \text{Cal} \\ v_0 &= 280\ \text{Liter} \\ t &= 2380^0. \end{aligned}$$

Wärmemenge. In gleicher Weise wie das Gasvolumen und mit denselben Einschränkungen kann die Wärmemenge entweder durch Berechnung oder durch experimentelle Bestimmung ermittelt werden.

Zur Berechnung der bei der Zersetzung frei werdenden Wärmemenge ist es nötig, daß man die Bildungswärme des Sprengstoffs selbst und die Art, Menge und Bildungswärme der Zersetzungsprodukte kennt. Für die meisten Sprengstoffe und die in Frage kommenden Produkte sind die Bildungswärmen experimentell ermittelt worden [2]). Die Differenz zwischen der Bildungswärme des Sprengstoffs, Q_1, und der Summe der Bildungswärmen der Erzeugnisse, Q_2, ist die gesuchte Wärmemenge.

Kennt man die Bildungswärme des Sprengstoffs nicht, so muß sie vorher bestimmt werden.

Nach dem Gesetz der konstanten Wärmesummen von G. H. Hess[3]) ist die Wärmetönung bei einer Reaktion ausschließlich vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängig, dagegen unabhängig von der Reihenfolge und Natur der Zwischenzustände.

---

[1]) Über die verschiedenen früher angenommenen Zersetzungsarten vgl. Upmann, a. a. O., S. 159; Berthelot, „Sur la force etc." **2**, 268.

[2]) Vgl. die Arbeiten von Berthelot, Thomsen u. a.; ferner Landolt u. Börnstein, „Physikalisch-Chemische Tabellen"; Biedermanns „Chemiker-Kalender" u. a.

[3]) Pogg. Ann. **50**, 392 (1840); Ostwalds Klassiker, Nr. 9.

Als Endzustand ist der Zustand bei der Maximaltemperatur zu betrachten, der im vorhergehenden Abschnitt näher gekennzeichnet worden ist.

Die nach der Zersetzungsgleichung berechnete Wärmemenge stellt also in jedem Falle nur einen Annäherungswert dar, der dadurch nicht an Bedeutung verliert, daß er weniger einen absoluten Wert, als vielmehr einen Vergleichswert darstellt. Nimmt man für die Berechnung das oben erwähnte Beispiel (Nitroglycerin), so hat man aus:

$$32\,C_3H_5(ONO_2)_3 = 96\,CO_2 + 80\,H_2O + 6\,NO + 45\,N_2 + 5\,O_2$$

$$Q_2 = 96 \times 94{,}3 + 80 \times 58{,}2 - 6 . 21{,}6 = 13\,579{,}2 \text{ Cal}$$

$$Q_1 = 32 \times 94{,}2 \qquad = 3\,014{,}4 \text{ „}$$

$$\text{somit } Q = 10\,564{,}8 \text{ Cal}$$

für 32 × 227 g, oder 330,1 Cal für 1 Mol (= 227 g) Nitroglycerin.

Hierbei [1]) ist angenommen, daß sich die Umsetzung bei konstantem (Atmosphären-)Druck und bei 15⁰ vollzieht, denn auf diese Verhältnisse beziehen sich die angegebenen Bildungswärmen. In Wirklichkeit geht aber die Explosion bei der raschen Umsetzung annähernd bei konstantem Volumen vor sich. Das entspricht aber einer größeren Wärmemenge, da die Gase im ersten Falle Arbeit gegen den Atmosphärendruck zu leisten haben. Diese Arbeit [2]) ist

$$A = p_0 . (v_0 - v_s),$$

wo p_0 der Atmosphärendruck (1,0333 kg/qcm), $v_0 - v_s$ die Volumvermehrung, d. h. das spezifische Volumen abzüglich des Sprengstoffvolumens ist. Das letztere kann jedoch wegen seines geringen Betrages vernachlässigt werden.

Man hat somit:

$$A = 1{,}0333 \times 22{,}412 \text{ Liter-Kilogramm}$$

oder im Wärmemaß ausgedrückt:

$$A = \frac{1{,}0333 \times 22{,}412}{427} = 0{,}54 \text{ Cal für jedes Mol Gas.}$$

Nimmt man an, daß die Reaktion nicht bei 0^0 (worauf sich v_0 bezieht), sondern bei der absoluten Temperatur T vor sich geht, so beträgt die Wärmeänderung pro Grad: $\frac{0{,}54}{273} = 0{,}002$ Cal. Die allgemeine Formel für die Wärmeänderung bei konstantem Volumen und konstantem Druck lautet somit:

$$Q_v = Q_p + 0{,}002 . n . T \text{ Cal},$$

---

[1]) Vgl. Berthelot, „Sur la force etc." 1, 183.

[2]) Berthelot, „Éssai de mécanique chimique" 1, 115, Paris 1879, und Berthelot, „Sur la force etc." 1, 32.

wo n die Anzahl der gebildeten Gasmole ist. Es wird also die Wärmemenge für Nitroglycerin bei konstantem Volumen und der mittleren Temperatur von 15° pro Mol:

$$Q_v = Q_p + 0{,}54 \times 7{,}25 = 330{,}1 + 3{,}91 = 334{,}015 \text{ Cal.}$$

Der Unterschied ist somit verhältnismäßig gering und kann in Anbetracht der in der Zersetzungsgleichung liegenden Ungenauigkeit vernachlässigt werden [1]). In Wirklichkeit geht die Explosion auch nicht bei konstantem Volumen vor sich, sondern die Gase fangen an, sich schon auszudehnen, ehe der Sprengstoff ganz zersetzt ist. Dies ist um so mehr der Fall, je langsamer sich der Sprengstoff zersetzt, also bei Schießmitteln viel mehr als bei Sprengmitteln.

Auch bei der Bestimmung der Explosionswärme geht die Reaktion nicht streng unter konstantem Volumen vor sich, da die Gase über das Volumen des Explosionsraumes Arbeit zu leisten haben.

Im übrigen ist bei der experimentellen Bestimmung der Wärmemenge zu beachten, daß die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen und festen Explosionsprodukte (Wasser, Salze, Metalle usw.) bei der Explosionstemperatur in flüssigem oder gasförmigem Zustand vorhanden sind, daß also die experimentell bestimmte Wärmemenge um den Betrag der latenten Schmelz- und Verdampfungswärme dieser Bestandteile größer ist.

Explosionstemperatur. Zur Ermittelung der im Augenblick der Explosion entstehenden Maximaltemperatur, der „Explosionstemperatur", bleibt nur der Weg der Berechnung übrig. Auf experimentellem Wege läßt sich die Bestimmung nicht vornehmen. Es hat zwar nicht an Versuchen dazu gefehlt [2]), doch lieferten diese Versuche nur ganz unsichere Vergleichswerte.

Man kann zur Berechnung [3]) verschiedene Wege einschlagen, entweder kann man die Temperatur nach der von Bunsen und Schichkoff [4]) zuerst angewandten Methode aus der Wärmemenge und der spezifischen Wärme der Explosionserzeugnisse, oder gleichfalls nach

---

[1]) Vgl. Sarrau, „Théorie etc.", p. 9.

[2]) Vgl. Macnab, Ristori u. Leighton, Proc. roy. soc. **66**, 221 (1900); Journ. soc. chem. ind. **23**, 298 (1904); Noble u. Abel, Phil. trans. roy. soc. **165**, 104 (1875); Noble, „Fifty years of explosives", London 1907, p. 28; Noble, „Artillery and explosives", London 1906, p. 470; Vieille, Mém. poudr. salp. **11**, 157 (1901).

[3]) Vgl. Debray, „Leçons sur la production des températures élevées etc." 1862; Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **12**, 302 (1877); [6] **4**, 17 (1885); Wuich, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **22**, 67 (1891); Binder, ebenda **42**, 136 (1911); Jones, Arms a. Expl. **12**, 118 ff. (1904); **14**, 7 (1906); Bourgoin, ebenda **18**, 18 ff. (1910); Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 205 (1910); Snelling in „Investigations of explosives in coal mines", Bur. of mines, Bull. **15** (1912).

[4]) Pogg. Ann. **102**, 343 (1857); **131**, 161 (1867).

Bunsen[1]) aus den experimentell festgestellten Druckwerten ableiten. Jede der Methoden ist mit gewissen Mängeln behaftet. Bei der ersten kennt man die Zusammensetzung der Explosionsprodukte und insbesondere ihre spezifische Wärme bei der hohen Temperatur nicht genügend, bei den Druckmessungen geht ein Teil der Wärme (den man allerdings annähernd bestimmen kann) durch Leitung verloren. Eine weitere von Wolff[2]) vorgeschlagene Art der Berechnung nach der kinetischen Gastheorie aus den Beziehungen zwischen Druck, Dichte und mittlerer molekularer Geschwindigkeit ist im Grunde mit der zweiten identisch[3]), so daß sie nur als Rechenkontrolle für diese von Wert ist. Für Sprengmittel, bei denen sich der Druck nicht bestimmen läßt, ist nur die erste Methode anwendbar.

a) Ermittelung aus Wärmemenge und spezifischer Wärme[4]). Das Verhältnis von Temperatur t, Wärmemenge Q und spezifischer Wärme c wird durch die Formel $t = \frac{Q}{c}$ ausgedrückt. Die Werte für die spezifische Wärme[5]) sind von Regnault bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt worden, doch hat Wiedemann nachgewiesen, daß die spezifische Wärme der Gase mit der Temperatur zunimmt. Mallard und Le Chatelier haben dann eine Formel für die spezifische Molekularwärme (das Produkt aus spezifischer Wärme und Molekulargewicht) der Gase bei konstantem Volumen aufgestellt, wonach sich c zusammensetzt aus $a + b\,t$. Die Werte von a und b sind mehrmals, zuerst von Mallard und Le Chatelier selbst geändert, dann von Sarrau umgerechnet und später von Langen, Holborn, Austin und Henning bis zu Temperaturen von 1400° neu bestimmt und einer genaueren Berechnung unterzogen worden. Schließlich[6]) haben in neuester Zeit Pier[7]) und Bjerrum[8]) die Werte von Holborn und Henning bis zu Temperaturen von annähernd 3000° nach der Explosionsmethode[9]) ergänzt. Für zweiatomige Gase stimmen

---

1) Pogg. Ann. **131**, 162 (1867).

2) Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **4**, 126 (1897).

3) Vgl. Poppenberg, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 368 (1909).

4) Vgl. Mallard u. Le Chatelier, Mém. poudr. salp. **2**, 442 (1884/89) Ann. d. mines [8] **14**, 295 (1888).

5) Vgl. über die Literatur Haber, „Thermodynamik usw.“, S. 191 ff.; Kast, „Anleitung usw.“, S. 1045; Blom, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 219 (1916).

6) Vgl. auch Blom, a. a. O.

7) Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 536 (1909); **16**, 897 (1910); Zeitschr. f. physik. Chem. **62**, 385 (1908); **66**, 759 (1909).

8) Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 513 u. 537 (1912).

9) Die Explosionsmethode (konst. Volumen) wurde vorher von Mallard u. Le Chatelier, Berthelot u. Vieille u. von Langen, die Durchströmungsmethode (konst. Druck) von Holborn, Austin u. Henning angewendet.

die ersten Werte von Mallard und Le Chatelier mit den Werten von Holborn, Henning und Pier bis zu den höchsten Temperaturen genügend miteinander überein; für dreiatomige Gase kommen bei den hohen Temperaturen nur die Kohlendioxydwerte von Pier und die Wasserwerte von Bjerrum in Betracht.

Es soll auch nicht unerwähnt bleiben, daß Chapman[1]) aus der von ihm aufgestellten Formel zur Berechnung der Detonationsgeschwindigkeit für Gasgemische Werte für die spezifische Wärme des Wassers bei den höchsten Temperaturen berechnet hat, welche denen von Bjerrum sehr nahe kommen.

Als vorläufig sicherste Werte für die bei Sprengstoffen in Frage kommenden Temperaturen von 1300 bis 4000° kann man somit annehmen:

a) für einatomige Gase (Hg, J) den Wert von Sarrau:

$$M c_{v\,(Hg)} = 2{,}977;$$

b) für permanente zweiatomige Gase die Werte von Mallard und Le Chatelier, Holborn, Henning und Pier:

$$M c_{v\,(\text{perm. Gase})}^{(0-t^0)} = 4{,}8 + 0{,}000\,45\,t \text{ (Mittelwert)};$$

c) für Kohlendioxyd die Werte von Pier und Bjerrum, aus denen man die angenäherte lineare Gleichung

$$M c_{v\,(CO_2)}^{(0-t^0)} = 9{,}0 + 0{,}000\,58\,t$$

ableiten kann;

d) für Wasserdampf die Werte von Bjerrum mit der daraus abgeleiteten linearen Gleichung:

$$M c_{v\,(H_2O)}^{(0-t^0)} = 4{,}0 + 0{,}002\,15\,t.$$

Für die anderen mehratomigen Gase, für welche die Werte noch nicht experimentell bestimmt worden sind, die aber auch im Verhältnis zu den anderen Gasen nur in geringen Mengen vorkommen und daher den Temperaturwert wenig beeinflussen, können vorläufig nur Mittelwerte angenommen werden, so

e) für die vieratomigen Gase (Ammoniak, Cyan, Acetylen u. a.) das Doppelte der zweiatomigen Gase und somit die lineare Gleichung

$$M c_{v\,(\text{vierat. Gase})}^{(0-t^0)} = 10{,}0 + 0{,}000\,45\,t;$$

f) für die fünfatomigen Gase (Methan) das 5/2fache der zweiatomigen Gase mit der Gleichung:

$$M c_{v\,(CH_4)}^{(0-t^0)} = 12{,}0 + 0{,}000\,45\,t.$$

Für genauere, rein theoretische Berechnungen kann man die Formeln anwenden, welche die Beziehung der spezifischen Wärme zur Theorie

[1]) Phil. mag. [5] **47**, 101 (1899).

der Energiequanten (Quantentheorie) von Planck-Einstein[1]), d. i. die Theorie über die Zerlegung der Molekularenergie in einzelne Energiearten (Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie) ausdrücken. Die entsprechenden Berechnungen sind von Bjerrum[2]) für die Gase durchgeführt worden, der außerdem nachgewiesen hat, daß der von Einstein ausgesprochene Zusammenhang der Wellenlängen (λ) der Absorptionsbanden der Gase mit den Schwingungszahlen (ν) der Moleküle sich bei dieser Berechnung praktisch verwerten läßt. Bjerrum hat folgende Gleichungen aufgestellt:

Für Wasserstoff:

$$M c_{v\,(H_2)} \quad (0^0,\ T^0) = R(2{,}5 + \varphi[2{,}0]);$$

für Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd:

$$M c_{v\,(N_2,\,O_2,\,CO)} \ (0^0,\ T^0) = R(2{,}5 + \varphi[2{,}4]);$$

für Kohlendioxyd (und Schwefeldioxyd):

$$M c_{v\,(CO_2)} \quad (0^0,\ T^0) = R(3 + 2\,\varphi[5{,}0] + \varphi[8{,}1]);$$

für Wasserdampf:

$$M c_{v\,(H_2O)} \quad (0^0,\ T^0) = R\left(3 + 2\,\varphi[1{,}3] + \varphi[3{,}6] + \left[\frac{T}{3100}\right]^4\right).$$

In diesen Gleichungen bedeutet φ die Schwingungsenergie der Moleküle, die sich nach der von Nernst und Lindemann verbesserten Formel von Einstein unter Einsetzen von $\beta\nu = \frac{\beta c}{\lambda}$ und $\beta c = 14\,580$ zu:

$$\varphi = \frac{1}{2}\,\frac{\frac{\beta c}{\lambda T}}{e^{\frac{\beta c}{\lambda T}} - 1} + \frac{1}{2}\,\frac{\frac{\beta c}{2\lambda T}}{e^{\frac{\beta c}{2\lambda T}} - 1}$$

ergibt. Darin ist c die Lichtgeschwindigkeit, λ (die in [ ] gesetzten Zahlen der Formeln von Bjerrum) die in Tausendstelsekunden ausgedrückte Wellenlänge der Absorptionsbanden oder die thermisch ermittelte Schwingungszahl.

Bezüglich der von Bjerrum aufgestellten Formel für Wasserdampf hat jedoch Siegel[3]) nachgewiesen, daß der in dem Glied $\left[\frac{T}{3100}\right]^4$ zum Ausdruck kommende beschleunigte Anstieg für Temperaturen über 2800^0 nicht stattfindet, daß vielmehr der Anstieg verlangsamt wird. Ferner sollen die von Bjerrum angegebenen Temperaturwerte um einige 100^0 zu hoch sein.

---

[1]) Vgl. Nernst, „Theoretische Chemie", S. 254.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 731 (1911); **18**, 101 (1912); vgl. auch v. Jüptner, ebenda **20**, 108 (1914).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 641 (1914).

Tabelle III.

Wahrscheinlichste mittlere spezifische Molekularwärmen der Gase für konstantes Volumen bei 1200 bis 4000°.

Gasart	Bei der Temperatur von						
	1200°	1400°	1600°	1800°	2000°	2200°	2400°
Zweiatomige Gase .	5,3	5,4	5,5	5,6	5,65	5,75	5,85
Kohlendioxyd . . .	9,65	9,9	10,05	10,2	10,3	10,45	10,55
Wasserdampf . . .	7,15	7,4	7,65	8,0	8,3	8,75	9,25
Vieratomige Gase .	(10,55)	(10,6)	(10,7)	(10,8)	(10,9)	(11,0)	(11,1)
Fünfatomige Gase .	(12,5)	(12,6)	(12,7)	(12,8)	(12,9)	(13,0)	(13,1)

Gasart	Bei der Temperatur von							
	2600°	2800°	3000°	3200°	3400°	3600°	3800°	4000°
Zweiatomige Gase .	5,95	6,0	6,1	(6,2)	(6,3)	(6,4)	(6,5)	(6,6)
Kohlendioxyd . . .	10,7	10,8	10,95	(11,1)	(11,2)	(11,4)	(11,45)	(11,5)
Wasserdampf . . .	9,75	10,3 (10,1)	10,9 (10,5)	(10,9)	(11,4)	(11,7)	(12,1)	(12,5)
Vieratomige Gase . .	(11,2)	(11,3)	(11,4)					
Fünfatomige Gase .	(13,2)	(13,3)	(13,4)					

In Tabelle III sind die nach vorstehenden Ausführungen und Berechnungen erhaltenen Werte der mittleren spezifischen Molekularwärmen der Gase eingetragen, dabei sind die in ( ) gesetzten Zahlen aus den oben angegebenen linearen Gleichungen berechnet, die übrigen den Angaben von Bjerrum entnommen [1]).

Für die spezifische Wärme der festen Körper gelten die Werte von Regnault [2]), die man auch nach dem Koppschen [3]) Gesetz aus der Summe der Atomwärmen der in der Verbindung enthaltenen Elemente berechnen kann. Bei den hohen Temperaturen nimmt man dabei zweckmäßig für sämtliche Atome den Wert von 6,4 an, da die Atomwärmen der dem Dulong-Petitschen Gesetz nicht gehorchenden Elemente (Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel usw.) mit der Temperatur ansteigen. Es würde sich so z. B. für Kaliumcarbonat als Molekularwärme $6 \times 6{,}4 = 38{,}4$ ergeben, während bei mittlerer Temperatur der Wert 30 be-

[1]) Vgl. auch über ähnliche Versuche der graphischen Berechnung: Schüle, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. **60**, 630 ff. (1916); B. Neumann, Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, I, 141 (1910); Schraml, Feuerungstechnik **7**, 117 und 125 (1919); Stahl u. Eisen **39**, 977 (1919); Neumann, ebenda.

[2]) Vgl. Landolt-Börnstein, „Tabellen" und Biedermann, „Chemiker-Kalender".

[3]) Lieb. Ann. Suppl, III, **3**, 1 u. 289 (1864/65).

stimmt wurde. Es ist jedoch zu beachten, daß die meisten festen Stoffe bei der Explosionstemperatur in geschmolzenem Zustand vorhanden sein werden, daß jedoch sowohl für den flüssigen als auch für den festen Zustand in der Nähe des Schmelzpunktes jede genauere Kenntnis der spezifischen Wärme fehlt [1]).

Liegt die Explosionstemperatur über dem kritischen Punkt der festen Verbindung, so muß man die spezifische Wärme für das betreffende Gas einsetzen.

Über den Einfluß der hohen Drücke auf die spezifischen Wärmen liegen noch keine genügend sicheren Beobachtungen [2]) vor, doch ist anzunehmen, daß sie in ähnlichem Sinne wie die hohen Temperaturen wirken, daß also die nach den oben angegebenen spezifischen Wärmen berechneten Temperaturwerte zu hoch sind. In der Tat erhält man mit diesen Werten im Gegensatz zu früheren Annahmen verhältnismäßig hohe Temperaturen, besonders, wenn man mit den S. 54 ff. angedeuteten Zersetzungsgleichungen rechnet. Es muß daher darauf hingewiesen werden, daß die Temperaturen, die 4000° wesentlich übersteigen, schon wegen der äußeren Einflüsse sehr unsicher sind, so daß es zweckmäßig erscheint, bei Berechnungen über einen Grenzwert von etwa 4000° nicht hinauszugehen.

Berechnet man die Explosionstemperatur nach den linearen Gleichungen, so hat man die Gleichung

$$t = \frac{Q}{A + Bt}$$

anzunehmen, worin A und B die Summe aller Produkte aus Anzahl der Moleküle mit dem betreffenden Wert von a und b für jede Gasart darstellen. Daraus folgt:

$$t = -\frac{A}{2B} \pm \sqrt{\frac{A^2}{4B^2} + \frac{Q}{B}} \quad \text{oder} \quad = \frac{-A \pm \sqrt{A^2 + 4BQ}}{2B}.$$

Einfacher ist es, mit Hilfe der in Tabelle III eingetragenen Zahlen die Temperatur durch Probieren aus $t = \frac{Q}{c}$ zu ermitteln.

Für die Berechnung erhält man das Molekularverhältnis der Gase durch Division der pro 1 g Substanz in Litern ausgedrückten Bestandteile mit dem Molarvolumen (22,412), dasjenige der anderen Bestand-

---

[1]) Die Annahme eines Temperaturkoeffizienten für feste Stoffe, wie dies von Hofwimmer u. Heckel, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 365 u. 454 (1917), geschieht, entbehrt vorläufig besonders in Hinsicht auf die nötige starke Extrapolation jeder sicheren Grundlage.

[2]) Vgl. Holborn u. Jakob, Ber. phys.-techn. Reichsanstalt 1911, 1912, 1913; Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 825 (1912); **19**, 593 (1913); **21**, 287 (1915) Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss., S. 213 (1914).

teile durch Division der Grammzahlen (für 1 g Substanz) mit dem betreffenden Molekulargewicht.

Für das oben genannte Beispiel (Nitroglycerin) hat man:

$Q =$ 10704960 cal für 32 Mol

$A = 96 \times 9 + 80 \times 4 + 56 \times 4{,}8 = 1452{,}8$

$B = 96 \times 0{,}00058 + 80 \times 0{,}00215 + 56 \times 0{,}00045 = 0{,}2529$

$$t = \frac{-1452{,}8 \pm \sqrt{1452{,}8^2 + 4 \times 0{,}2529 \times 10{,}704960}}{2 \times 0{,}2529}$$

$$t = 4245^0 \text{ C.}$$

Durch Probieren hätte man gefunden:

bei $4000^0 : c = 2474$ cal, was eine Temperatur von 4370^0 gibt,

" $4200^0 : c = 2516$ " " " " " 4270^0 " ;

die richtige Temperatur liegt somit zwischen 4200^0 und 4270^0, also bei 4240^0. Ohne Berücksichtigung der Stickoxydbildung würde die Explosionstemperatur bei 4276^0 liegen, woraus zu erkennen ist, daß kleine Änderungen in der Zersetzungsgleichung nur von sehr geringem Einfluß auf die berechnete Temperatur sind.

b) Ermittelung aus dem Gasdruck. Aus der van der Waalsschen Gleichung (S. 37) ergibt sich:

$$T = \frac{p \,.\, 273\,(V - a)}{p_0 v_0} \quad \dots\dots\dots\dots \quad 1)$$

oder

$$T = \frac{p \,.\, 273\,(1 - a\Delta)}{p_0 v_0 \Delta} \quad \dots\dots\dots\dots \quad 2)$$

Bei genauerer Berechnung ist zu berücksichtigen, daß die Drucksteigerung nicht p, sondern $p_2 - p_1$ beträgt, wo p_2 der Gasdruck bei der Explosionstemperatur, p_1 der Gasdruck bei 0^0 und 760 mm, oder für mittlere Temperatur bei 15^0 und 760 mm ist. p_1 ist dabei $= p_0 v_0 \Delta$. Die Gleichung lautet somit:

$$T = \frac{p \,.\, 273\,(1 - a\Delta) - p_0 v_0 \Delta}{p_0 v_0 \Delta} \quad \dots\dots\dots \quad 3)$$

Setzt man in Gleichung 1) für p den experimentell bestimmten, für p_0 den Atmosphärendruck $= 1{,}0333$ kg, für v_0 das spezifische Volumen, für a den Wert $\frac{v_0}{1000}$ und für Δ die Ladedichte ein, so erhält man die Explosionstemperatur in absolutem Maß. Es ist also:

$$T = p\,\frac{273 - 0{,}273 \,.\, v_0 \,.\, \Delta}{1{,}0333 \,.\, v_0 \,.\, \Delta}.$$

Beispiel: Für rauchloses Nitrocellulosepulver hat Noble[1]) bei 0,5 Ladedichte einen Druck von 7133 kg/qcm ermittelt. Das spezifische Volumen betrug 846,8 ccm. Aus diesen Werten errechnet sich $t = 2732^0$. Aus der Gleichung S. 55 erhält man dagegen mit Hilfe der spezifischen Wärmen (bei $Q_p = 4308{,}8$ Cal.) $t = 2870^0$.

2. Explosionszeit. Auch der Zeitwert läßt sich nur bei Schießmitteln, die von den freien Oberflächen aus abbrennen, aus der in der Zeiteinheit verbrannten Menge experimentell bestimmen. Man ermittelt den Wert in der Bombe bei konstantem Volumen und konstanter Ladedichte.

Für die Sprengmittel hat man in der Detonationsgeschwindigkeit nur in grober Annäherung einen Anhalt. Man kann hier

$$t = \frac{\mathfrak{V}}{l}\left(\frac{\text{Detonationsgeschwindigkeit}}{\text{Länge der Sprengstoffstrecke}}\right)$$

setzen. Dieser Ausdruck gilt aber nur unter bestimmten Voraussetzungen:

Vor allem ist der Zustand des Systems in einem endlichen Raum örtlich und zeitlich verschieden, da die Explosion die Masse in Form einer Wellenbewegung durchschreitet.

Außerdem hängt die Detonationszeit von der Menge und Anordnung des Sprengstoffs ab. Eine um einen Mittelpunkt gleichmäßig verteilte Masse detoniert in kürzerer Zeit, als eine in Form eines Zylinders von geringem Durchmesser angeordnete Masse, und man muß also die Annahme machen, daß der Sprengstoff in einem unendlich kleinen Volumelement detoniert.

Ferner nimmt die Gleichung auch auf die Kraftrichtung keine Rücksicht. Die Kraft wirkt bei einem detonierenden Sprengstoff nicht nach allen Seiten gleichmäßig, sondern ihre Hauptkomponente wirkt in der Richtung der fortschreitenden Detonationswelle[2]).

Schließlich umfaßt die Gleichung nur die bis zur Erreichung des höchsten Gasdruckes eintretenden Reaktionen, während hinter der Detonationswelle weitere (sekundäre) Reaktionen, namentlich bei gemischten Sprengstoffen, stattfinden[3]), die nachträglich noch Arbeit leisten können (s. S. 53). Die Möglichkeit dieser Arbeitsleistung ist aber nur dann vorhanden, wenn das umgebende Material nicht schon beim Durchgang der Detonationswelle zertrümmert wird[4]), sie hängt somit von der Beschaffenheit des Materials ab.

---

[1]) Phil. trans. roy. soc. **206**, 480 (1906); Bourgoin, Arms a. explos. **18**, 20 (1910).

[2]) Vgl. Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 68 (1913).

[3]) Vgl. v. Jüptner, „Lehrbuch usw.", S. 53; Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 251 (1910).

[4]) Vgl. Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 68 (1913).

Die Detonationsgeschwindigkeit ist somit mit der Geschwindigkeit der Energieentwickelung nicht identisch, doch kann man bei den Sprengmitteln unter Zugrundelegung der gleichen äußeren Anordnung, d. h. unter Annahme, daß $l = 1$ ist, t angenähert $= \frac{1}{\mathfrak{B}}$ setzen.

3. Arbeitsleistung (Nutzeffekt, Brisanz). Die Arbeitsfähigkeit eines ringsum eingeschlossenen Sprengstoffs kommt dadurch zur Geltung, daß der feste Einschluß, in dem die Ladung sich befindet, den Stoß der expandierenden Gase auffängt und hierdurch deformiert wird. Wenn der Einschluß des Sprengstoffs vollkommen dicht wäre, so wäre es gleichgültig, ob der Sprengstoff schnell oder langsam vergast. Die Deformation würde dann zeitlich genau wie die Gasentwickelung verlaufen und ihr Endbetrag nur durch die Menge und Spannkraft der Gase bestimmt sein, d. h. die Arbeitsfähigkeit A' (S. 36), ausgedrückt durch den Wert von f (s. S. 38), wäre ein ziemlich richtiges Maß für die Wirksamkeit des Sprengstoffs.

Die Bedingung des dichten Einschlusses ist bei Schießmitteln in der Waffe fast vollkommen und bei Sprengmitteln näherungsweise im Bohrloch oder bei der Prüfung im Trauzlschen Bleizylinder [1]) erfüllt. Die Bewegung des Geschosses, die Arbeitsleistung im Bohrloch und die Deformation des Bleizylinders geben also (die letzteren beiden aber nur ganz annäherungs- und vergleichsweise) die wirklich geleistete Arbeit, den Nutzeffekt, des Sprengstoffs wieder.

Der Wert von f ist auch von der französischen „Commission des substances explosives" auf Grund besonderer Versuche [2]) als Vergleichswert für die Beurteilung der Arbeitsfähigkeit verschiedener Sprengstoffe angenommen worden [3]). Wie ferner die Tabelle IV auf S. 70 zeigt, steigen die Bleizylinderwerte mit den berechneten Werten der spezifischen Energie an. Daß sie nicht unmittelbar proportional diesen Werten sind, liegt in den genannten Fehlerquellen und Ungenauigkeiten, die der Bleizylinderprüfung und der Berechnung von f anhaften. Ausnahmen von dieser Regel kommen nur bei denjenigen Sprengstoffen (Gurdynamit, Cheddit) vor, die große Mengen fester Bestandteile bei der Detonation hinterlassen, bei denen also die Berechnung sehr unsicher ist [4]).

Wenn man somit f gemäß den Ausführungen auf S. 35 auf die Volumeinheit des Sprengstoffs bezieht, so hat man in dem Ausdruck $f.\Delta$ ein praktisch verwertbares Mittel zur angenäherten Berechnung der „Arbeitsdichte".

---

[1]) Vgl. Kast, „Anleitung usw.", S. 1027 ff.

[2]) Vgl. Vieille, „Mém. poudr. salp. **2**, 29 u. 39 (1897/98); Dautriche, ebenda **17**, 168 (1913/14).

[3]) Über die (aus der Zersetzungsgleichung berechneten) Werte von f und a bei verschiedenen Bergwerkssprengstoffen vgl. Sarrau, „Théorie etc.", p. 72 ff.; über solche von f und t bei binären Ammonsalpetergemischen vgl. Schmerber, Bull. soc. ind. min., p. 179 (1915), II.

[4]) Vgl. auch Schmerber, a. a. O.

Außer durch den undichten Einschluß geht auch infolge der Wärmeleitfähigkeit des Einschlusses Energie verloren. Die Verluste nach beiden Richtungen sind um so größer, je länger die Explosion dauert, je kleiner somit die Zersetzungsgeschwindigkeit ist. Die Explosionsgeschwindigkeit mit den oben gemachten Einschränkungen ist also neben der Arbeitsfähigkeit und neben der Ladedichte für die Wirkung des Sprengstoffs in hohem Grade maßgebend. Setzt man die drei Faktoren in Beziehung zueinander, so kann man sagen, daß die Leistung eines Sprengstoffs direkt proportional der Arbeitsdichte und ungefähr proportional der Zeit ist, die die gegebene Sprengstoffmenge zur Explosion braucht.

Die Leistung ist somit: $L = \frac{A' . \varDelta}{t}$, wenn $\varDelta$ die kubische Dichte und t die Dauer der Explosion bedeutet.

Für Sprengmittel hat man im besonderen:

$$L = A' . \varDelta . \mathfrak{B} = B,$$

wobei man mit B die Brisanz bezeichnet.

Bei der Berechnung setzt man für A' den Wert von f (siehe S. 38) in Ermangelung eines genaueren Wertes ein, so daß

$$L = p_0 v_0 . \alpha T . \varDelta . \mathfrak{B}$$

oder

$$L = 1{,}033 \cdot v_0 \cdot \frac{T}{273} \cdot \varDelta \cdot \mathfrak{B}$$

ist. Damit hat man eine Definition für den Begriff „Brisanz", die sich sowohl für Schießmittel, wie für Sprengmittel anwenden läßt.

Die obige Formel für die Brisanz ist zuerst vom Verfasser[1]) aufgestellt worden. Früher hatte Hess[2]) die Brisanz als die von der Gewichtseinheit des Sprengstoffs in der Zeiteinheit geleistete Arbeit definiert und somit den einen der drei maßgebenden Faktoren, die Dichte, nicht berücksichtigt.

Sodann hatte Wöhler[3]) den Begriff der Brisanz als dehnbar bezeichnet und eine Beziehung zwischen Dichte, Wärme, Gasentwickelung und Detonationsgeschwindigkeit nur unter der Annahme zugelassen, daß der Einfluß der Detonationsgeschwindigkeit unter diesen vier Faktoren sehr vorherrscht. Außerdem sollte unter gewissen Bedingungen der Ausdruck von Bichel: $\frac{m . \mathfrak{B}^2}{2}$ (s. S. 43) anwendbar sein,

---

[1]) Kast, Vortrag auf dem VIII. intern. Congreß f. angew. Chem., New York 1912; vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 67 (1913); Mont. Rundsch. **6**, 601 (1914); **7**, 7 (1915); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 138 (1916).

[2]) Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **4**, 101 (1872); **31**, 28 (1900); vgl. auch Heise, „Sprengstoffe usw.", S. 30.

[3]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 74 (1908); Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 2090 (1911); Herzog, „Chemische Technologie usw.", S. 515; Die Umschau **16**, 49 (1912).

in dem die Beziehung zum Energieinhalt und zur Dichte des Sprengstoffs nicht berücksichtigt ist.

Ebenso ist nach Taffanel und Dautriche[1]) die Brisanz schwer definierbar, aber mit dem Explosionsdruck als Funktion der Detonationsgeschwindigkeit, der Dichte und des Covolumens eng verknüpft, wobei der Druck proportional dem Quadrat der Detonationsgeschwindigkeit sein soll.

Ferner setzt Rüdenberg (a. a. O.) die Brisanz dem Produkt aus Dichte der Verbrennungsgase und spezifischer Energie des Sprengstoffs proportional, während sie Becker[2]) als eine Drucksteigerung auffaßt.

Wesentlich näher als Bichel kommt Redl[3]) dem oben definierten Begriff, indem er die Brisanz als proportional der in der Zeiteinheit ausgelösten Bewegungsgröße der Gasmoleküle kennzeichnet.

Alle diese Anschauungen decken sich aber nicht mit der obigen Formel.

Auf praktischem Wege läßt sich der Brisanzwert mit Hilfe des Stauchapparates[4]), bei Sprengkapseln mit Hilfe der Bleiplattenprobe vergleichsweise messen. Hier liegt die Sprengstoffstrecke vollkommen frei, so daß die Detonationsgase nach allen Seiten entweichen können. Nur durch die sehr große Geschwindigkeit der Gasentwickelung kommt überhaupt eine Druckäußerung zustande, und die Größe dieses Druckes auf die Unterlage ist es, die durch die Stauchung des Kupferzylinders oder durch die Deformierung der Bleiplatte gemessen wird.

Die Annahme, daß die Bleizylinderprüfung (siehe S. 66) einen praktischen Maßstab für die Brisanz bildet, und die Bezeichnung des Trauzlschen Bleizylinders als „Brisanzmesser" ist dagegen nicht zutreffend, da die dabei erhaltenen Werte von der Dichte des Sprengstoffs und damit auch von der Detonationsgeschwindigkeit unabhängig sind.

Wie Tabelle IV zeigt, sind dagegen die Stauchungswerte proportional den berechneten Brisanzzahlen. Diese Übereinstimmung hat dem Verfasser auch den Anlaß zur Aufstellung der Brisanzformel gegeben.

Später haben Wöhler und Martin[5]) versucht, die Beziehung $B = A' . \Delta . \mathfrak{B}$ an verschiedenen Aziden und Fulminaten nachzuprüfen. Während jedoch für die weniger empfindlichen Sprengstoffe, die Schieß- und Sprengmittel, die Berechnung nur bezüglich des Energiewertes Schwierigkeiten macht, tritt bei den genannten Zündmitteln als weitere Schwierigkeit die mangelnde Kenntnis der Detonationsgeschwindigkeit hinzu. Die Berechnung mußte sich also hier auf die Arbeitsdichte, $A' . \Delta$, beschränken, ohne daß für die praktische Prüfung eine ähnlich brauchbare Methode wie die Prüfung auf dem Stauchapparat zur Verfügung stand.

---

[1]) Compt. rend. **155**, 1595 (1912).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **23**, 48 (1917).

[3]) Kriegstechn. Zeitschr. **14**, 395 (1911).

[4]) Vgl. Kast, „Anleitung usw.", S. 1030.

[5]) Martin, „Über Azide und Fulminate usw.", Habilitationsschrift, Darmstadt 1913; Wöhler u. Martin, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 1 ff. (1917).

Für die praktisch günstigste Ausnützung der Arbeitsfähigkeit eines Sprengstoffs kommt es also darauf an, daß der Sprengstoff in einem möglichst kleinen und möglichst allseitig dichten Laderaum verschossen wird. Es ist nicht günstig, wenn die Wandungen des Laderaumes dem Druck der Detonationsgase zu früh nachgeben, schon ehe der Maximaldruck erreicht ist. Aus diesen Umständen erklärt sich die praktische Bedeutung der weitgehend angewandten Verdämmung. Sprengstoffe, die nicht sehr brisant und nicht sehr detonationsempfindlich sind, vermögen überhaupt nur unter Verdämmung vollkommen zu detonieren, weil nur in einem kleinen, dichten und festen Laderaum sich derjenige Druck ausbilden kann, den der Sprengstoff braucht, um sich selbst immer wieder von neuem zu initiieren, d. h. um die Detonation durch seine ganze Masse mit voller Geschwindigkeit durchgehen zu lassen.

Geleistete Arbeit (Ballistische Wirkung, Sprengwirkung, Wirkungsgrad). Die wirklich geleistete Arbeit läßt sich nur bei Schießmitteln [1]) einigermaßen genau bestimmen und aus der Mündungs- (Anfangs-)Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_0$, der Masse m des Geschosses und der Beschleunigung durch die Schwere g zu $W_u = \frac{m \cdot \mathfrak{v}_0^2}{2g}$ berechnen. Ihr Wert, der Wirkungsgrad W von G kg des Pulvers, ergibt sich dann aus $W = \frac{W_u}{A' . G}$. Er beträgt in Wirklichkeit etwa 15 bis 35 Proz. [2]) der Gesamtenergie A'.

Den Ausdruck $\frac{m \mathfrak{v}_0^2}{2g . G} = J$ nennt man die Verwertung und das Verhältnis $\frac{J}{A'}$ die Ausnutzung des Pulvers [3]).

Der absolute Wert der Geschoßenergie an der Mündung schwankt zwischen 300 bis 400 mkg bei Gewehren (vgl. Tabelle IX, S. 180) und beträgt bis zu etwa 30- bis 40 000 mt bei den größten Geschützen. Sie nimmt beim Flug des Geschosses mit der Entfernung von der Mündung schnell ab, so daß sie z. B. beim Infanteriegewehr in 1100 m Entfernung nur noch $^1/_{10}$ des ursprünglichen Betrages ist.

Ganz allgemein drückt man die ballistische Wirkung eines Pulvers durch das Verhältnis der Mündungsgeschwindigkeit des Geschosses $\mathfrak{v}_0$ zum Gasdruck p, also durch $\frac{\mathfrak{v}_0}{p}$ aus. Für die Beurteilung der „äußeren" ballistischen Wirkung, d. h. für die Wirkung außerhalb der Waffe, ist aber dieser Ausdruck nicht ausreichend, man hat viel-

---

[1]) Vgl. u. a. Cranz, Jahrb. d. schiffsbautechn. Ges. 1911; Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 731 (1913); Parallada, Mem. de ingenieros, Jan. 1916.

[2]) Berthelot, „Sur la force etc." **1**, 36; Cundill, „Dictionary etc.", p. X; Brunswig, „Explosivstoffe", S. 157.

[3]) Vgl. Heidenreich, „Die Lehre vom Schuß" **2**, 10.

Tabelle IV. Energieinhalt, Arbeitsleistun

Sprengstoffe	Chemische Zusammensetzung	Anwendbare Maximaldichte Δ	Bildungswärme für 1 kg Cal	Für 1 kg berechnet Wärmemenge Cal
Schwarzpulver	75 Tle. Kalisalpeter 10 „ Schwefel 15 „ Kohle	1,2	+ 1098,0	665
Schießbaumwolle, trock. (13 Proz. Stickst.)	$C_{24}H_{29}O_9(ONO_2)_{11}$ $C_{24}H_{30}O_{10}(ONO_2)_{10}$	1,30	+ 574,0	1025
Desgl. mit 16 Proz. Wasser	Desgl. + 48 H_2O	1,30	+ 1101,0	875
Trinitrobenzol	$C_6H_3(NO_2)_3$	1,63	+ 25,8	1065
Dinitrobenzol	$C_6H_4(NO_2)_2$	1,50	+ 40,6	870
Trinitrotoluol	$C_6H_2 . CH_3 . (NO_2)_3$	1,59	+ 70,5	950
Trinitroanisol	$C_6H_2 . OCH_3 . (NO_2)_3$	1,59	+ 164,0	1010
Pikrinsäure	$C_6H_2 . OH . (NO_2)_3$	1,69	+ 204,0	1000
Trinitrokresol	$C_6H . OH . CH_3 . (NO_2)_3$	1,62	+ 251,0	925
Hexanitrodiphenylamin .	$NH<^{C_6H_2(NO_2)_3}_{C_6H_2(NO_2)_3}$	1,64	— 4,6	1035
Tetranitromethylanilin .	$C_6H_2.N.CH_3.(NO_2).(NO_2)_3$	1,63	+ 23,7	1090
Nitroglycerin	$C_3H_5(ONO_2)_3$	1,60	+ 416,0	1455
Gurdynamit	75 Tle. Nitroglycerin 25 „ Kieselgur	1,50	+ 1076,0	1090
Sprenggelatine	92 „ Nitroglycerin 8 „ Kollodiumwolle	1,63	+ 437,0	1540
Gelatinedynamit. . . .	62,5 Tle. Nitroglycerin 2,5 „ Kollodiumwolle 25,5 „ Natronsalpeter 8,75 „ Holzmehl 0,75 „ Soda	1,66	+ 792,8	1293
Ammonsalpeter	NH_4NO_3	1,3	+ 1107,5	347
Donarit	80 Tle. Ammonsalpeter 12 „ Trinitrotoluol 4 „ gelat. Nitroglycerin 4 „ Mehl	1,3	+ 963,0	930
Ammonal (T-Ammonal)	46 „ Ammonsalpeter 30 „ Trinitrotoluol 22 „ Aluminium 2 „ Rotkohle	1,6	+ 553,0	1465
Cheddit Typ. 60 . . .	79 „ Kaliumchlorat 15 „ Dinitrotoluol 1 „ Nitronaphthalin 5 „ Ricinusöl	1,3	+ 666,0	1185
Knallquecksilber . . .	$Hg<^{ONC}_{ONC}$	3,5	— 221,5	357

und Sprengwirkung einiger Sprengstoffe.

Für 1 kg berechnete Gasmenge *L*	Explosions-temperatur °C	Detonations-geschwindigkeit $\mathfrak{V}$ in m/s	Spezifische Energie *f* kg/*L*	Sprengwirkung im Normalbleizylinder ccm	Brisanzwert $f \cdot \Delta \cdot \mathfrak{V}$ $. mt/L . s$	**Stauchwirkung gegen Kupferzylinder** mm
280	2380^0	400	2 810	Nicht meßbar	1 350	0,0
765	3100	6300	9 765	375	79 800	3,0
720	2260	6800	6 900	280	59 900	2,7
670	3540	7000	9 665	330	100 300	4,1
670	2500	6100	7 035	250	64 400	2,9
690	2820	6700	8 080	285	86 100	3,6
675	2950	6660	8 235	290	87 050	3,6
675	3230	7100	8 950	305	107 400	4,1
675	2700	6850	7 595	275	84 300	3,5
675	3450	7100	9 545	320	111 150	4,1
710	3370	7200	9 790	340	114 900	4,2
715	4250	7450	12 240 (?)	515	145 900	etwa 4,6
545	3420	6650	7 600	315	75 800	3,1
710	4300	7800	12 285	520	156 300	4,8
630	3700	6100	9 475	415	95 950	3,9
980	1500	5000 (geschätzt)	6 570	165	42 700	Nicht detoniert
905	2650	4000	9 855	400	51 250	2,0
605	4050 (?)	5400	9 900	470	85 550	2,8
337	4500 (?)	3000	6 090	255	23 750	1,4
316	4350 (?)	6500 (geschätzt)	5 530	110	125 800	?

mehr dabei noch die sogenannte Querschnittsbelastung, das Verhältnis des Geschoßgewichts G in Gramm zum Geschoßquerschnitt q in Quadratzentimeter, $\frac{G}{q}$, also die Querschnittsmasse, zu berücksichtigen, da der Luftwiderstand die Geschoßgeschwindigkeit um so ungünstiger beeinflußt, je geringer die Querschnittsbelastung ist. Die Querschnittsbelastung soll daher bei Gewehren nicht über 32, bei Feldgeschützen etwa 50, bei Belagerungsgeschützen (bis 16 cm) etwa 200, bei den größten Geschützen aber 500 bis 600 g/qcm betragen.

Für die Beanspruchung des Sprengstoffs als Sprengladung im Geschoß beim Abschuß ist die Größe seines „Beschleunigungsdruckes“ auf den Geschoßboden maßgebend. Man berechnet diesen Druck nach der Formel:

$$P = \frac{p \cdot G_s \cdot q_g}{G_g \cdot q_s},$$

wo p der Maximalgasdruck im Rohr, G_s und G_g die Sprengstoff- und Geschoßgewichte, q_s und q_g die entsprechenden Querschnitte bedeuten. Die Formel gilt nur bei einer vollkommenen Auflage des Sprengstoffs auf dem Geschoßboden. Dies ist aber wohl praktisch nie der Fall, der Sprengstoff wird vielmehr stets mit einer mehr oder weniger kleinen Fläche aufliegen, so daß der Druck an diesen Auflageflächen ganz beträchtlich höher sein kann, als der nach der Formel berechnete.

Als Durchschlagskraft [1]) bezeichnet man die lebendige Kraft des Geschosses am Ziel. Sie soll beispielsweise bei Infanteriegewehren zum Kampfunfähigmachen von Menschen über 2 mkg, von Pferden über 10 mkg betragen. Sie hängt naturgemäß von der Art und Form des Geschosses, von dem Widerstand der getroffenen Stelle und von anderen Zufälligkeiten ab.

Die Spreng- und Stoßwirkung kann man überhaupt nicht in absoluten Werten ausdrücken. Man ist hier auf praktische Vergleichsprüfungen angewiesen.

Über die Vergleichswerte verschiedener Sprengstoffe bezüglich des Energieinhalts, der maximalen Arbeitsleistung und der Sprengwirkung vgl. vorstehende Tabelle IV; über die Vergleichswerte verschiedener Pulversorten vgl. Tabelle IX u. X, S. 180 u. 181.

Ausnützung der Arbeitsfähigkeit. Der Brisanzwert, den man nach der Formel $A' . \Delta . \mathfrak{B}$ erhält, bildet nur einen allgemeinen (theoretischen) Maßstab für den Grad der Arbeitsleistung, damit ist aber noch nicht gesagt, daß die Energie am besten ausgenützt wird, wenn dieser Wert am größten ist. Das geht schon aus der auf S. 41 ff. erwähnten Bedeutung des Druckverlaufes und aus den Erörterungen

[1]) Vgl. auch Cranz, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 736 (1913).

auf S. 65 hervor. Außerdem sind die drei Faktoren: Arbeitsfähigkeit, Dichte und Zeitdauer je nach der Anwendung des Sprengstoffs von verschiedenem Wert. Für Steilfeuergeschütze verlangt man z. B. ein schneller verbrennendes energiereicheres Pulver als für Flachbahngeschütze; beim Sprengen in verhältnismäßig weichem Mittel ein energiereicheres Sprengmittel, in hartem, sprödem Gestein ein solches von größerer Detonationsgeschwindigkeit. Durch Veränderung der Dichte kann man ganz allgemein — innerhalb gewisser Grenzen — die Brisanz abändern.

Nur wenn man derartige Regeln anwendet, die der Ballistiker bewußt, der Bergmann oder Sprengtechniker erfahrungsgemäß und auf Grund besonderer Versuche mehr oder weniger unbewußt verfolgt [1]), kommt man zu einer rationellen Ausnützung der Sprengstoffenergie. Es kann somit diese Forderung nur durch richtige Auswahl des zweckentsprechenden Sprengstoffs [2]) erfüllt werden, und es ist falsch, wenn man glaubt, durch Veränderung der Zündung oder gar durch absichtliche Herbeiführung einer mehr oder weniger unvollständigen Detonation zum Ziel zu kommen.

Die Art der praktischen Anwendung [3]) der Sprengstoffe im Bergbau [4]), in der Militär- [5]) und Marinetechnik [5]) (bei Erd-, Brücken- und Unterwassersprengungen), sowie in der Landwirtschaft [6]), die Art und Weise der Berechnung der Ladungen [7]) und der Wirkung von

[1]) Vgl. z. B. Snelling, Prometheus **24**, Beibl. 187 (1913); Stone, Sprengst., Waff. u. Mun. **12**, 103 (1917).

[2]) Vgl. Häussermann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 509; Hall u. Howell, Bur. of mines, Bull. **48**, 1 (1913).

[3]) Über Allgemeines vgl. u. a. Chalon, „Les explosifs modernes", Paris 1911, p. 585 ff.

[4]) Mahler, „Die moderne Sprengtechnik usw.", Wien 1873; Guttmann, „Handbuch der Sprengarbeit", Braunschweig 1905; Über die Ausnützung der Sprengung im Stollenbau vgl. Wiesmann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 21 (1919).

[5]) Vgl. über Allgemeines die Pioniersprengvorschriften der verschiedenen Staaten; ferner Moisson, „Pyrodynamique", Paris 1887; Zschokke, „Handbuch der militärischen Sprengtechnik", Leipzig 1911; Zagajewski, „Sprengwesen"; Schmerber, Le génie civil **62**, 5 ff. (1912); im besonderen Andersch, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 421 ff. (1909) (Brückensprengungen).

[6]) Vgl. Trauzl, „Die Dynamite und ihre Anwendung in der Landwirtschaft", Berlin 1876; Mahler, „Die Sprengtechnik im Dienste der Land-, Forst- und Gartenwirtschaft", Wien 1877; Mahler u. Eschenbacher, „Die Sprengtechnik im Dienste der Ziviltechnik", Wien 1881; Contagne, Mém. poudr. salp. **2**, 227 (1884—89); **9**, 107 (1897/98); Dager, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 424 (1911); Gunsolus, Journ. Frankl. inst. **172**, 153 (1911); Konrad, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 365 ff. (1913); **9**, 307 (1914); Stützer, ebenda **8**, 350 (1913); Neumann, ebenda **14**, 74 (1919); Kerschbaumer, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **45**, 11 (1914).

[7]) Gaertner u. Lauer, Zeitschr. d. österr. Ing.- u. Arch.-Ver. **33**, 153 (1881); Höfer, nach Schmidt, Dingl. polyt. Journ. **242**, 153 (1898); Guttmann, ebenda **254**, 117, 456 (1884); Zagajewski, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **9**, 213 (1914) (graphische Berechnung).

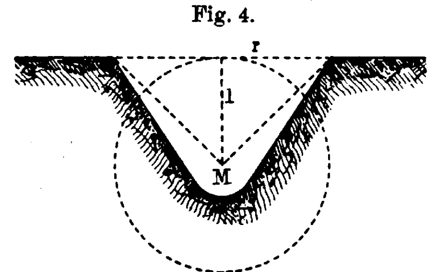
Erd-[1]), Seeminen[2]) und Torpedos[3]) überschreitet den Rahmen dieses Werkes, doch soll hier auf die besondere Literatur hingewiesen werden.

Als Grundformel für die Berechnung von Minen (Minenregel) gilt

$$L = m \cdot l^3 \quad \text{oder} \quad l = k\sqrt[3]{L},$$

wo L das Ladungsgewicht, l die Linie des geringsten Widerstandes, m und k empirische, vom Sprengstoff und der Unterlage abhängige Koeffizienten sind. Man kann bei festem Erdboden und bei brisanten Sprengstoffen durchschnittlich k zu 0,3, bei leichtem Erdboden zu 0,6 annehmen. Die Erde wird durch die Explosion ausgehoben, fällt aber zum Teil wieder zurück, wobei sie den ausgehobenen Trichter wieder zu etwa $^1/_3$ seiner Tiefe anfüllt. Die Formel ist aus der Annahme hergeleitet, daß sich die Detonationsgase kugelförmig ausbreiten und daß somit, um den in Fig. 4 dargestellten Trichter auszuheben, die im Punkte M konzentrierte Ladung im Verhältnis zum Inhalt $\left(\frac{4}{3}\pi r^3 = 4{,}19\, r^3\right)$ einer Kugel stehen muß, deren Halbmesser mindestens gleich der Linie des geringsten Widerstandes ist. In diesem Falle ist der Trichterhalbmesser $r = l$ und man hat eine „normale“ Mine. Dagegen ist sie „überladen“, wenn $\frac{r}{l} > 1$, „unterladen“, wenn $\frac{r}{l} < 1$ ist.

Fig. 4.



In Wirklichkeit ist die Berechnung je nach der Art des Objektes und der Form seiner Oberfläche, sowie je nach der Tiefe, in der die Ladung sich befindet, viel verwickelter.

III. Fernwirkung,

Übertragung des Explosionsstoßes[4]).

Die bei der Explosion entwickelte Energie wird, soweit sie nicht bei der beabsichtigten Arbeitsleistung verbraucht wird, auf das umgebende Medium (Luft, Wasser, Erde usw.) übertragen, und zwar

---

[1]) Vgl. Jelen, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **48**, 1617 (1917).

[2]) Abbot, „Report upon experiments and investigations to develop a system of submarine mines“, Washington 1881; Moisson, a. a. O.; Blochmann, Marine-Rundschau **9**, 197 (1898); Bichel, ebenda **16**, 1345 (1905); Bucknill, „Submarine mining“; Roenne, Journ. roy. u. serv. instit. **56**, 155 (1912); Mitt. a. d. Geb. d. Seew. **40**, 608 (1912); Weibull, Svensk kustartilleritidskrift 1915, p. 161.

[3]) Moisson, a. a. O.; Prahmer, Mitt. a. d. Geb. d. Seew. **42**, 497 (1914).

[4]) Vgl. Berthelot, „Sur la force etc.“ **1**, 117 ff.; Daniel, „Dictionnaire“, p. 289, 728; Chalon, „Les explosifs modernes“, p. 526; Gody, „Matières explosives“, p. 748; Brunswig, „Explosivstoffe“, S. 92; Rüdenberg, Artill. Monatsh., Jan.—Juni, 237 ff. (1916).

geschieht diese Übertragung nicht etwa durch die direkte Massenbewegung, das Abströmen oder den statischen Druck der entwickelten Gase, sondern sie kommt vielmehr dadurch zustande, daß die dem Sprengstoff zunächst liegende Schicht des Mediums stark komprimiert wird. Die Kompression überträgt sich auf die weiteren Schichten usf., so daß sie im freien Raum die Form einer stets größer werdenden Kugelschale einnimmt. Auf die in dieser Weise zustande kommende Druckwelle treffen nach Wolff[1]) die Voraussetzungen zu, die Riemann[2]) zu seiner Theorie über die Fortpflanzung ebener Luftwellen von endlicher Schwingungsweite im Gegensatz zu der normalen Schallwelle, deren Amplitude (Verdichtung) als unendlich klein angesehen wird, geführt haben. Wolff hat diese von Hugoniot[3]) weiter entwickelte Theorie bei großen Sprengungen, die von der preußischen Artillerie-Prüfungs-Kommission mit Dynamitlagern auf dem Schießplatz Kummersdorf ausgeführt wurden, verwirklicht gefunden. Bereits vorher haben Mach und seine Schüler[4]) sowie gleichzeitig Vieille[5]) durch eingehende Versuche im Laboratorium die Ausbreitung der Explosionswellen im freien Raum gemessen[6]). Auch Jouguet[7]) geht bei seinen theoretischen Untersuchungen über die Fortpflanzung der chemischen Reaktionen in Gasen (s. S. 26) von der Riemannschen Theorie aus, und ebenso hat sie in neuester Zeit Rüdenberg (a. a. O.) zur Berechnung der durch Explosion hervorgerufenen „thermodynamischen Verdichtungswellen" benutzt.

Der Form nach unterscheidet sich die Riemannsche Stoßwelle von der gewöhnlichen Schallwelle, die einen stetigen Wechsel aufweist (Fig. 5a), durch das plötzliche sprungweise Ansteigen des Druckes (vgl. Fig. 5b) derart, daß sich hier eine Unstetigkeit (Diskontinuität) ausbildet. Man bezeichnet die Wellen daher als diskontinuierliche, im Gegensatz zu den kontinuierlichen Schallwellen. Die Unstetigkeit wird durch eine ständig hinter der Welle wirkende Kraft, z. B. einen mit Überschallgeschwindigkeit sich vorwärts bewegenden Stempel, ein fliegendes Geschoß, im Sprengstoff durch die in der Welle vor sich gehende chemische Veränderung erzeugt.

---

[1]) Ann. Phys. Chem. (N. F.) **69**, 329 (1899).

[2]) Abh. d. Ges. d. Wissensch., Göttingen **8**, 43 (1860) sowie Riemanns gesammelte Werke.

[3]) Vgl. Sébert u. Hugoniot, Compt. rend. **98**, 507 (1884); Journ. de l'école polyt. **33** (1887); **35** (1889); Journ. d. math. pures et appl. [4] **3**, 477 (1887); vgl. auch Duhem, Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 169 (1909).

[4]) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien **72** (1875); **75** (1877); **77** (1878), näheres vgl. bei Wolff, a. a. O.

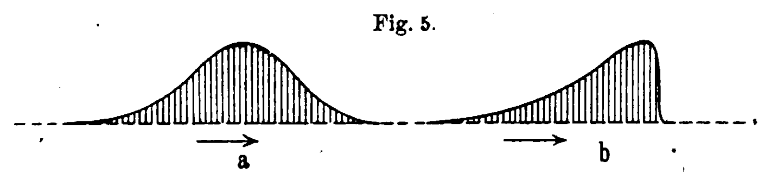
[5]) Compt. rend. **126**, 31 (1898); **127**, 41 (1898); **129**, 1228 (1899); **131**, 413 (1900); Mém. poudr. salp. **3**, 203 (1890); **10**, 177 (1899/1900).

[6]) Vgl. auch Martin, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 39 ff. (1917).

[7]) Compt. rend. **132**, 677 (1901), s. auch Anm. 3, S. 26.

Wirkt diese Kraft nicht dauernd, wie innerhalb des Sprengstoffs, sondern nur vorübergehend ein, so nimmt die Geschwindigkeit der Stoßwelle, die wegen der starken Verdichtung am Explosionsherd im Anfang ein Mehrfaches der Schallgeschwindigkeit, und unmittelbar an der Oberfläche des Sprengstoffs gleich der Detonationsgeschwindigkeit ist, sehr schnell ab, und zwar so lange, bis sie die normale Schallgeschwindigkeit in dem betreffenden Medium [1]) erreicht.

Fig. 5.



Die Intensität der Welle, d. h. die Bewegungsenergie, die durch das Quadrat der Amplitude dargestellt wird, ist sehr erheblich. Es sind sowohl darauf, wie auch auf das stoßartige Auftreten infolge des plötzlichen Druckanstiegs die großen Zerstörungen in der näheren und weiteren Entfernung des Explosionsherdes zurückzuführen. Mit der Entfernung nimmt die Intensität und damit die Reichweite der Zerstörungen wegen der durch das fortgesetzte Zusammenpressen des Mediums geleisteten Arbeit ab, mit der Sprengstoffmenge zu. Die Ab- und Zunahme ist aber keineswegs einfach proportional diesen Faktoren, sondern erheblich geringer.

Nach Berthelot [2]) nahm man früher an, daß die Intensität umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung abnehme, daß also die Intensitäten I_1 und I_2 in den Entfernungen R_1 und R_2 durch die Formel

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{R_1^2}{R_2^2}$$

verknüpft sind.

Cundill und Greenhill [3]) waren der Meinung, daß die Intensität umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Sprengstoffmenge G sei, daß also

$$I = k \frac{\sqrt{G}}{R}$$

ist, wo k eine dem Sprengstoff charakteristische, also von seiner Energie abhängige Konstante darstellt.

Zu derselben Formel kommt Lheure [4]) auf Grund der von der „Commission des substances explosives" ausgeführten Sprengversuche. Wenn man nämlich $I = 1$ setzt, so ist

$$R = k \sqrt{G}.$$

---

[1]) Für Wasser vgl. Threlfall u. Adair, Proc. roy. soc. **45**, 450 (1888/89).

[2]) Berthelot, „Sur la force etc." **1**, 122.

[3]) Cundill, „Dictionary of explosives", London 1889, Übersetzung in Mém. poudr. salp. **5**, 248 (1892).

[4]) Mém. poudr. salp. **13**, 161 (1905/06).

Dabei wird für die Konstante k bei brisanten Sprengstoffen der Wert 10, bei Schwarzpulver der Wert $\frac{10}{\sqrt{2}}$ angesetzt.

Nach neueren Messungen stehen aber die Intensitäten unabhängig von der Art des Mediums etwa im umgekehrten Verhältnis zur 1,5. Potenz der Entfernungen, während diese der dritten Wurzel aus der Sprengstoffmenge proportional sind.

Zu dem ersten Verhältnis kommt man durch Messungen der Amplituden in verschiedenen Entfernungen mit Hilfe geeigneter Apparate (Seismographen), während man zu der Abhängigkeit der Intensität von der Sprengstoffmenge aus den durch große Sprengungen erzeugten Zerstörungen [1]) und durch Detonationsübertragungsversuche gelangt. So wurde bei Versuchen, die im Jahre 1899 vom Militärversuchsamt [2]) auf dem Schießplatz Kummersdorf mit Gelatinedynamit angestellt worden sind, die Detonation übertragen von:

1 kg	Gelatinedynamit	auf	0,70 m	Entfernung
5 „	„	„	1,4 „	„
10 „	„	auf weniger als	1,75 „	„
25 „	„	auf	2,00 „	„
100 „	„	auf weniger als	3,00 „	„
200 „	„	auf	5,5 „	„

Die Reichweite der Detonation nahm somit mit dem Gewicht des detonierenden Sprengstoffs etwa wie die dritte Wurzel aus der Sprengstoffmenge zu.

Zu dieser Beziehung gelangt auch Rüdenberg bei seinen oben erwähnten Berechnungen.

Man hat somit in einem Falle

$$\frac{I_2}{I_1} = \sqrt{\frac{R_1^3}{R_2^3}},$$

im anderen Falle

$$\frac{R_2}{R_1} = \sqrt[3]{\frac{G_2}{G_1}}.$$

Da die Intensität und die Detonationsübertragung aber außer von der Menge auch von den sprengtechnischen Eigenschaften des Sprengstoffs, insbesondere der Brisanz abhängig ist, ist sie für jeden Sprengstoff verschieden und man hat:

$$I = k\,\frac{\sqrt[3]{G}}{\sqrt{R^3}}$$

---

[1]) Vgl. Berthelot, „Sur la force etc.“ **1**, 117; Müller, Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. 1904, S. 45; Wolff, a. a. O.; Thomas, La nature v. 20. Aug. 1904; Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. 1904, S. 1147.

[2]) Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **7**, 38 (1900); s. auch die Literaturangaben Anm. 1, S. 81.

oder, wenn man nur die Beziehung zwischen Entfernung und Sprengstoffmenge berücksichtigt:

$$R = k\sqrt[3]{G}.$$

Auf die Zusammendrückbarkeit des Mediums wird bei allen diesen Formeln keine Rücksicht genommen [1]); diese sind im übrigen auch nur als grobe Annäherung anzusehen.

Die Dämpfung der Welle ist in einem dichteren Medium viel stärker als in Luft. So beträgt die Intensität in Erde nur etwa den zehnten Teil von derjenigen in Luft. Aus diesem Grunde sind die Übertragungsentfernungen in jener auch sehr viel kleiner [2]) als in dieser. In der Tat sind die Zerstörungen an Gebäuden, die durch Explosionen in der Umgebung angerichtet werden, ausschließlich auf die Wirkung der Luftwelle zurückzuführen.

Allerdings sind diese Zerstörungen in hervorragendem Grade nicht nur von den jeweiligen Luftverhältnissen (Windrichtung, Windstärke, Wolkenbildung), sondern auch von den Geländeverhältnissen (Bodenerhebungen, Geländebewachsungen) abhängig, und zwar derart, daß die Zerstörungsentfernung in der Windrichtung ein Mehrfaches (je nach der Größe der Schäden das 10- und 20fache) von derjenigen in der entgegengesetzten Richtung betragen kann.

Die Wirkung in der Erde hängt nur von den Bodenverhältnissen (Bodenbeschaffenheit, Grundwasserstand), nicht von äußeren Umständen wie bei Luft ab. Diese Unabhängigkeit von den äußeren Umständen macht daher die seismographischen Messungen für die oben erwähnten Versuche zur Ermittelung der Übertragungsentfernung von Explosionen wertvoll.

Die eigentümliche Erscheinung, daß in der weiteren Entfernung von einem Explosionsherd, die Trümmer nicht, wie man erwarten sollte, vom Explosionsherd weg, sondern gegen ihn hingeschleudert werden, wird von Wolff durch die oben erwähnte besondere Form der Stoßwelle erklärt. Der steile Wellenkopf bleibt nämlich auch in weiterer Entfernung bestehen, während der Abfall, der Wellenschwanz, immer mehr abgeflacht wird. Die Zeit des Druckanstiegs ändert sich demnach nur wenig, die Zeit des Druckabfalls wird dagegen immer größer, was zur Folge hat, daß die Wirkungen dieses Abfalls beim Fortschreiten der Druckwelle mehr und mehr als eine Art von Saugwirkung bemerkbar werden.

Die Fernwirkungen bei der Explosion größerer Sprengstoffmengen können somit, in welcher Form sie auch auftreten, nur durch eine solche Druckwelle erklärt werden. Ein Abströmen der Gase auf größere

---

[1]) Vgl. Jacob, Compt. rend. **138**, 1261 (1904).

[2]) Vgl. Fouqué u. Levy, Compt. rend. **102**, 1290 (1886).

Entfernungen infolge ihrer thermischen Ausdehnung und die nachträgliche Entstehung eines luftverdünnten Raumes und demgemäß ein Zurückströmen der Luft bei der Abkühlung der Gase nach dem Explosionsherd hin findet nicht statt. Es ergibt sich dies schon daraus, daß die aus 0,5 kg Sprengstoff entwickelten Gase im allgemeinen im Normalzustand keinen größeren Raum als den einer Kugel von 1 m Durchmesser einnehmen, daß sie sich also im abgekühlten Zustand auf nicht mehr als $^1/_2$ m nach allen Seiten hin ausbreiten können. Bei 10 kg Sprengstoff beträgt die Ausbreitung etwa 1,34 m, bei 100 kg etwa 2,9 m. Die Gase nehmen zwar in erhitztem Zustand etwa das Zehnfache ihres Normalvolumens ein und würden sich somit bei 0,5 kg Sprengstoff auf etwa 1,1 m, bei 100 kg Sprengstoff auf etwa 6,2 m Entfernung ausbreiten können; es ist aber anzunehmen, daß sie ihr Normalvolumen nicht wesentlich (nach Wolff kaum um das Doppelte) überschreiten, da ihre Wärme durch die große, bei der Kompression der Luft geleistete Arbeit rasch verbraucht wird.

Nur in allernächster Nähe des Explosionsherdes tritt wegen der starken Gasentwickelung eine translatorische Bewegung der Explosionsgase auf, die eine gesteigerte Zerstörung der Gegenstände hervorruft.

Ist das Medium Luft, so kann die Kompression ein Aufglühen der Luftteilchen verursachen. Diese Erscheinung ist experimentell von Le Chatelier und Dixon (s. S. 26) in explosiblen Gasgemischen und von Siersch[1]) und Hess[2]) bei frei detonierenden Dynamitpatronen beobachtet worden. Die Temperatursteigerung bei dieser Kompression der Luft kann nach dem Gesetz der adiabatischen Kompression[3]) berechnet werden. Es ist nämlich:

$$\frac{T}{T'} = \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad \text{oder} \quad T = T'\left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}},$$

wo T' und p' Anfangstemperatur und Anfangsdruck, T die gesuchte Temperatur, p der ausgeübte Druck, k das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen bedeuten. Der Druck braucht nach dieser Formel nur etwa 200 Atm. zu betragen, um die Luft auf über 1000° zu erwärmen.

Auf eine solche Energieübertragung durch die Stoßwelle ist auch die (S. 20) erwähnte Zündung von Sprengstoffen durch Influenz zurückzuführen.

Es sei hier erwähnt, daß Abel[4]) versucht hat, die Zündung durch Übertragung mit Hilfe synchroner Schwingungen zu erklären, die durch

---

1) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **44**, 4 (1896).
2) Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **31**, 26 (1900).
3) Vgl. Clausius, „Mechanische Wärmetheorie", Braunschweig 1887 S. 66; vgl. auch Taffanel, VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., New York 1912, Discuss. p. 46.
4) Compt. rend. **78**, 1227 (1874).

die Zündung in dem Sprengstoff hervorgerufen werden. Diese Theorie, die durch Beobachtungen von Champion und Pellet[1]) scheinbar unterstützt wurde, ist jedoch bereits von Berthelot[2]) bekämpft und von Mach und Wentzel[3]) widerlegt worden; den einfachsten Beweis gegen die Abelsche Hypothese bildet jedoch die längst bekannte Tatsache, daß die Detonierbarkeit eines Sprengstoffs von der angewandten Menge des Zündmittels abhängig ist.

In neuester Zeit hat Beckmann zusammen mit Faust[4]) auch die Versuchsergebnisse von Champion und Pellet als irrig nachgewiesen.

Die durch die Stoßwelle hervorgerufenen Erscheinungen sind in verschiedener Richtung von praktischer Bedeutung. So ist die Wirkung brisanter Sprengstoffe in geschlossenen Räumen meist beträchtlich stärker, als aus dem errechneten Gasdruck erwartet werden sollte. Die an den Wänden reflektierten Stoßwellen, deren Wirkung sich infolge von Interferenzerscheinungen an gewissen Stellen, namentlich den Ecken verstärkt, erzeugen gewaltige Erschütterungen von verhältnismäßig langer Dauer, denen auch sehr feste Gebäude nicht standhalten [5]). Auf ähnliche Erscheinungen ist bereits bei Besprechung der Gasexplosionen (S. 27) hingewiesen worden, und vermutlich beruht auch die von verschiedenen Seiten [6]) beobachtete Abnahme der Wettersicherheit mit dem Querschnitt der Versuchsstrecke bei der praktischen Prüfung dieser Eigenschaft auf der verschiedenen Energieübertragung durch die Stoßwelle.

Ferner muß auf die Wirkung der Stoßwelle Rücksicht genommen werden bei der Festlegung der Gefahrsgrenze von Anlagen, in denen Sprengstoffe hergestellt, verarbeitet und gelagert werden (siehe S. 491), weiter bei Beurteilung der Schlagwettersicherheit (siehe S. 91), die durch die mögliche Kompression des entzündlichen Gemisches vermindert wird; auf militärischem Gebiet hinsichtlich der Sicherheit der Bedienungsmannschaft von Geschützen, deren Munitionsvorrat durch in der Nähe detonierende Geschosse gefährdet ist, und schließlich auf marinetechnischem Gebiet bei der Feststellung der zulässigen Minimalentfernung von Unterseeminen [7]).

Auf der anderen Seite verlangt man aber auch von einem Sprengstoff, daß die Detonation von einem Teile zum anderen auch dann über-

---

[1]) Compt. rend. **75**, 210 (1872).

[2]) Berthelot, „Sur la force etc." **1**, 123; vgl. auch Moisson, „Pyrodynamique", p. 49.

[3]) Ann. Phys. Chem. [N. F.] **26**, 628 (1886); vgl. auch v. Meyer, Lieb. Ann. **264**, 127 (1891); Wöhler, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 183 ff. (1907).

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 3167 (1913).

[5]) Vgl. z. B. Lheure, Mém. poudr. salp. **12**, 77 ff. (1903/04).

[6]) Ann. rep. insp. explos. **30**, 137 (1905); **32**, 90 (1907); Will, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 325 (1909); Watteyne u. Bolle, Ann. min. Belg. **16**, 289 ff. (1911).

[7]) Abel, nach Berthelot, „Sur la force etc." **1**, 119.

tragen wird, wenn die Teile (Patronen usw.) sich nicht in direkter Berührung miteinander befinden, sondern durch einen kleinen Zwischenraum (Besatz-, Gesteinsmaterial, Luft usw.) getrennt sind [1]).

Zur Festlegung der Gefahrsgrenzen hat man in den meisten Ländern auf Grund von Erfahrungen, die bei zufällig vorkommenden Explosionen gesammelt worden sind, und auf Grund der oben erwähnten Versuche bestimmte Vorschriften erlassen [2]). Dabei berechnet man in Frankreich die Minimalentfernung für die durch mäßige Zerstörungen gefährdete Zone nach der Formel von Lheure, und nimmt an, daß leichtere Schäden bis zu einer Entfernung von $10\sqrt{G}$, sehr schwere unterhalb von $5\sqrt{G}$ auftreten; während man in England die einzuhaltenden Entfernungen in einer Tabelle (s. S. 491) festgelegt hat. Inwieweit die so erhaltenen Werte praktisch brauchbar sind, geht aus den obigen Erörterungen über die Stoßwelle in der Luft und ihre Beeinflussung durch die äußeren Umstände hervor.

Auch in physiologischer Hinsicht hat man eine Fernwirkung der Explosionswelle beobachtet [3]), insofern als im Felde und bei großen Sprengungen und Explosionen tödliche Wirkungen infolge des in kurzer Zeit stark wechselnden Luftdruckes eingetreten sind. Derartige Wirkungen erstrecken sich aber nur auf ganz kurze Entfernungen.

IV. Explosionsflamme.

1. Schlagwettersicherheit. Einer weiteren Begleiterscheinung der Explosion, der Explosionsflamme, die man früher für mehr oder weniger notwendig und unvermeidbar hielt, pflegt man seit einer Reihe von Jahren eine gesteigerte Aufmerksamkeit zuzuwenden. Veranlaßt wurde dies durch die Beobachtung, daß gewisse Sprengstoffe (Schwarzpulver, Dynamit) schon durch ihre große, aus dem Bohrloch herausschlagende Flamme, die gewöhnlich in den Kohlen-, seltener auch in anderen Gruben [4]) auftretenden explosiblen Schlagwetter- [5]) (Grubengas-Luft-) und Kohlenstaub-Luftgemische zur Entzündung bringen. Da solche Entzündungen zu den gefährlichsten und gefürchtetsten Kata-

---

[1]) Vgl. über Detonationsübertragung bei Dynamitpatronen Abbot, a. a. O., S. 122; Mauerhofer, Vereins-Mitt., Beil. z. österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw., S. 19 (1882); Coville u. Pamard, nach Berthelot, „Sur la force etc.“ **1**, 117; bei verschiedenen Sprengmitteln: Munroe, Journ. amer. chem. soc. **15**, 10 (1893); Bichel, „Untersuchungsmethoden für Sprengstoffe“, Berlin 1905, S. 19.

[2]) Vgl. Lheure, a. a. O.; Chalon, a. a. O., p. 526; Gody, a. a. O., p. 748 ff.

[3]) Vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 278 (1916); Oddo, Ann. chim. appl. **11**, 175 (1919).

[4]) Für Kalibergwerke vgl. Kali **7**, 586 (1913).

[5]) Vgl. u. a. Landauer in „Fehlings Handwörterbuch der Chemie“ **6**, 223 (1898); Watteyne, Ann. min. Belg. **12**, 1013 (1907); Recktenwald, „Schlagende Wetter“, Kattowitz 1913; Vennin u. Chesneau, „Les poudres et les explosifs“, p. 507 ff.; Weber, Glückauf **53**, 1 ff. (1917).

strophen in Bergwerken führen können [1]), hat das Bestreben, sie zu vermeiden, vom sozialen Gesichtspunkt aus große Bedeutung für die Sprengstoffindustrie, und es sind daher schon frühzeitig von den einzelnen Ländern Untersuchungskommissionen [2]) zur Aufklärung der Explosionsursachen eingesetzt und besondere Vorschriften für den Gebrauch von Sprengstoffen in Kohlenminen erlassen worden.

Daß unter den Ursachen[3]), durch welche die Entzündungen hervorgerufen werden, die Sprengschußflamme neben der Verwendung offener Grubenlichter in erster Reihe steht, bietet nichts Überraschendes, dagegen muß es von vornherein auffällig erscheinen, daß sich eine Entzündung überhaupt verhindern läßt, da die Entzündungstemperatur der Methan-Luftgemische bei etwa 650 bis 750° und die Explosionstemperatur der Sprengstoffe meist weit über 1000° (s. Tab. IV) liegt[4]).

Am entzündlichsten ist ein Methan-Luftgemisch mit $9^1/_2$ Proz. Methan. Gemische mit mehr als 14 Proz. Methan sind nicht mehr explosiv, doch können sie es jederzeit durch Luftzutritt werden. Es ist daher besonders die untere Grenze der Explosionsfähigkeit für die Schlagwettergemische wichtig. Sie liegt nach Parker[5]) bei 5,8 Proz.

---

[1]) Vgl. die Katastrophe in Courières vom 10. März 1906, bei der 1100 Menschen umkamen, bei Cunynghame u. Atkinson, Rep. to the secret. of state etc., London 1906; Glückauf **43**, 373 (1907); Eavenson, Bull. amer. min. eng. 1914, p. 2637 (Zusammenstellung der Explosionen in den verschiedenen Ländern).

[2]) Franz. Kommission durch Gesetz vom 26. März 1877; brit. Kommission durch Gesetz vom 12. Febr. 1879, belg. Kommission durch Gesetz vom 28. Juni 1879, sächs. Kommission durch Gesetz vom 11. Januar 1880, preuß. Kommission durch Gesetz vom 20. Okt. 1880 und 20. April 1881, österr. Kommission durch Gesetz vom 15. Juli 1885.

[3]) Vgl. besonders die Berichte der Schlagwetterkommissionen (S. 84, Anm. 1); ferner Le Chatelier, „Le grisou“, Paris; Chesneau, Ann. d. mines [9] **15**, 263 (1899); Schmerber, „Recherches sur l'emploi des explosifs etc.“, Paris 1900 [Auszug aus Le génie civil **31**, 228 ff. (1897) und **32**, 17 ff. (1897/98)]; ferner Le génie civil **53**, 272 ff. (1908); Bichel, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. **50**, 669 (1902); Glückauf **40**, 1040 (1904); Heise, „Sprengstoffe usw.“, S. 59; Simon, „Experiences faites aux mines de Liévin“, Douai 1906; „Report of the departmental committee on Bobbinite“, London 1907; Brunswig, „Schlagwettersichere Sprengstoffe“ in Abderhalden, „Fortschritte der naturwiss. Forschung“, Berlin u. Wien 1910, S. 15; Hall, Snelling, Howell u. Burrell, „Investigations of explosives used in coal mines“, Bur. of Min., Bull. **15** (1912); Taffanel u. Dautriche, VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., New York 1912, **4**, 127.

[4]) Vgl. Mallard u. Le Chatelier, Ann. d. mines [8] **4**, 274 (1883); Dixon u. Coward, Journ. chem. soc. **95**, 514 (1909); Chem. news **99**, 139 (1909); Taffanel u. Le Floch, Compt. rend. **157**, 469, 595 (1913).

[5]) Journ. chem. soc. **105**, 1002 (1914), vgl. auch Sommermeier, Journ. ind. eng. chem. **6**, 191 (1914); Coward u. Brinsley, Journ. chem. soc. **105**, 1859 (1914); Burgess u. Wheeler, ebenda, S. 2591, 2596; Leprince-Ringuet, Compt. rend. **158**, 1793 (1914) (Einfluß von natürlichem Luftdruck, Feuchtigkeit, Entzündungsrichtung). Über den Einfluß anderer Gase, Wasser-

Die untere Grenze der (partiellen) Verbrennlichkeit liegt noch tiefer, nämlich bei etwa 2 Proz. Methan. Biluchowski und Lahocinski[1]) geben dagegen die Explosionsgrenzen des Methans zu 3,7 bis 9,0 Proz., des Borislawer Naturgases zu 7,55 bis 9,1 Proz. an. Durch die Anwesenheit von Kohlenstaub wird die Grenze der Entzündlichkeit bis auf 3 bis 4 Proz. Methan erniedrigt und die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flamme erhöht[2]). Anwesenheit schwerer Kohlenwasserstoffe erhöht gleichfalls die Entzündlichkeit[3]).

Bei Kohlenstaubgemischen[4]) hängt die Entzündlichkeit sehr von der chemischen Beschaffenheit des Staubes, seiner Feinheit und seinem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen[5]) ab.

Mallard und Le Chatelier[6]) haben nun aber nachgewiesen, daß die Entflammung der Gemische bei der Entzündungstemperatur sehr langsam erfolgt und daß fast stets eine Verzögerung eintritt, die bis zu 10 Sekunden betragen kann. Sie wird durch Anwesenheit inerter Gase größer, aber mit steigender Temperatur kleiner. Bei 1000° ist sie ungefähr eine Sekunde, bei etwa 2200° nicht mehr nachweisbar. Diese Temperatur wird daher von Mallard und Le Chatelier als Grenztemperatur für die Möglichkeit der Schlagwetterzündung angesehen.

Wenn man nun auch annimmt, daß unter Berücksichtigung dieser Umstände die Bedingungen für die Entzündung der Schlagwetter bei

---

stoff, Äthan vgl. Harger, Journ. soc. chem. ind. **32**, 460 (1913); Kohlendioxyd, Stickstoff u. Sauerstoff, Clement, Bur. of mines, Bull. **82**, 52 (1914); Brown u. Clement, Journ. ind. eng. chem. **9**, 269, 347 (1917); Thornton, Phil. mag. [6] **33**, 190 (1917) (Gesetzmäßigkeiten); Mason u. Wheeler, Journ. chem. soc. **113**, 45 (1918) (Einfluß von Temperatur und Druck).

[1]) Petroleum **9**, 605 (1914); vgl. auch Burrell u. Robertson, Journ. ind. eng. chem. **7**, 417 (1915) (Geringer Einfluß von Druck und Temperatur).

[2]) Vgl. Czaplinsky, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **62**, 501 (1914).

[3]) Vgl. Harger, a. a. O.

[4]) Vgl. Rice u. a., „The explosibility of coal dust“, Bur. of mines, Bull. **20** (1911) und die dort angegebene ausführliche Literatur; The Engineer **110**, 615 ff. (1910) u. **111**, 81 ff. (1911); Bur. of mines, Miners circular **3** (1912) u. Bull. amer. min. eng. 1914, p. 2459; Taffanel u. Durr, Compt. rend. **152**, 718 (1911); Chamberlin, „Notes on explosive mine gases an dusts“, Bur. of mines, Bull. **26** (1911); Lang u. Lloyd, Proc. chem. soc. **27**, 161 (1911); Czaplinski u. Jičinsky, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1909, 1910, 1912 u. 1913; „First, second, third, forth, fifth rep. of the explosions in mines Comitee,“ London 1912 u. 1913; Tornow, Dingl. polyt. Journ. **329**, 145 (1914); Woltersdorf, Glückauf **49**, 1401 (1913) (Feuchtigkeitsgehalt, Korngröße, Streckenquerschnitt); Taffanel, Ann. d. mines [11] **5**, 233 (1914); Bull. amer. inst. min. eng. 1914, p. 2307, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 263 ff. (1915); Tschernitzyn, Gorny journ. 1914, p. 64 und Gornosawodskoje djelo 1917, No. 10; Ber. ü. d. Verwaltung d. Knappschaft-Berufsgenossenschaft für 1913 u. 1915, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 9 (1915); **12**, 59 (1917) (Erforderliche Staubmenge, Staubfeinheit, Fortpflanzungsgeschwindigkeit).

[5]) Vgl. auch Mewes, Zeitschr. f. Sauerst.- u. Stickst.-Ind. **7**, 100 (1915).

[6]) A. a. O., S. 291; vgl. auch Taffanel u. Le Floch, Compt. rend. **156**, 1544 (1913); **157**, 469 (1913).

den engen Entzündlichkeitsgrenzen selten vorhanden sind und daß dem Eintreten dieser Bedingungen durch eine gute Wetterführung (Ventilation) der Gruben und andere technische Maßnahmen (s. S. 10 u. 86) vorgebeugt wird, so hat doch die Erfahrung gezeigt, daß sich die Entzündung nicht immer vermeiden läßt. Zur Ermittelung der für die Schlagwettersicherheit maßgebenden Faktoren sind daher neben den Untersuchungen der Schlagwetterkommissionen [1]) von verschiedenen Seiten Versuche ausgeführt worden, die in mancher Beziehung eine Klärung der Frage herbeigeführt haben. Es wurde durch diese Versuche festgestellt, daß außer der Flammentemperatur die Flammenlänge und -dauer, die Brisanz, die Detonierbarkeit, die Beschaffenheit (Herstellungsweise, Innigkeit der Mischung, Dichte, Körnung) des Sprengmittels, die Zusammensetzung der Explosionsgase, die Art der Patronierung und der Zündung [2]) für die Schlagwettersicherheit von Bedeutung sind.

a) Flammentemperatur. Nach dem Vorstehenden besteht also wohl die Möglichkeit, daß unter gewissen Umständen keine Entzündung des Gemisches eintritt, wenn man nämlich dafür sorgt, daß die Temperatur der aus dem Bohrloch heraustretenden Flamme, d. h. der in das Schlagwettergemisch einströmenden glühenden Explosionsprodukte möglichst niedrig ist. Dies kann man dadurch erreichen, daß man

1. Sprengmittel benutzt, die an und für sich schon eine niedrige Explosionstemperatur haben,
2. keine zu großen Sprengstoffmengen anwendet,
3. den Sprengmitteln Stoffe zusetzt, die bei der Explosion Wärme verbrauchen,
4. die bei der Sprengstoffzersetzung entwickelte Wärme schon im Bohrloch möglichst vollständig in mechanische Arbeit umsetzt.

Der ersten Bedingung genügen besonders die Ammoniaksalpetersprengstoffe, deren Explosionstemperatur wegen der frei werdenden großen

---

[1]) Vgl. für England: „Final rep. of H. M. commissioners etc.", London 1886, p. 36; für Frankreich: „Rapport présenté au nom de la commission d'étude des moyens propres à prévenir les explosions du grisou" par Haton de la Goupillière, Ann. d. mines [7] **18**, 193 (1880), deutsch von Haslacher, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. **29**, 281 (1881); Commission des substances explosives, sowie Mallard u. Le Chatelier, „Rapport sur l'étude des questions etc." Ann. d. mines [8] **14**, 197 ff (1888); **16**, 15 ff (1890); Mém. poudr. salp. **2**, 355 ff (1884/89); für Österreich: „Schlußbericht des Zentralkomitees usw.", Wien 1891, S. 54 u. 93 und „Verhandlungen zu demselben", Heft 4, S. 18 u. 218; für Preußen: Hauptbericht der preußischen Schlagwetterkommission", Berlin 1886, S. 117 u. 140 und Anlagen **4**, 1 [vgl. auch Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. **35**, 271 u. 352 (1887)]; für Sachsen: Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. im Königreich Sachsen 1886, S. 21.

[2]) Über die Anwendung der detonierenden Zündschnur zur Erhöhung der Wettersicherheit vgl. Lheure, Ann. d. mines [10] **12**, 169 (1907); Taffanel u. Dautriche, VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., New York 1912, **4**, 144.

Menge Stickstoff (Ammonsalpeter = 35 Proz.), der miterwärmt werden muß, und wegen der hohen spezifischen Wärme des gleichfalls sehr reichlich entwickelten Wasserdampfes sehr niedrig ist. Leider läßt sich dieses Salz wegen seiner schweren Detonierbarkeit nicht als Sprengstoff verwenden; es müssen ihm daher organische Stoffe zugesetzt werden, die eine vollständige Verbrennung durch Verbrauch des bei der Detonation entwickelten überschüssigen Sauerstoffs bewirken. Dadurch wird aber wiederum die Detonationstemperatur erhöht, und zwar um so mehr, je mehr Sauerstoff der Zusatz selbst enthält. Es ist daher kaum möglich, die Detonationstemperatur eines Ammoniaksalpetersprengstoffs wesentlich unter 1500° zu halten und es ist dies auch nicht zweckmäßig, da die Detonierbarkeit und Sprengwirkung von dieser Temperatur abhängig ist.

Von diesem Gesichtspunkt aus hat man in Frankreich auf Grund der erwähnten Versuche von Mallard und Le Chatelier mit Gasmischungen und auf Grund weiterer im Auftrage der „Commission des substances explosives" im Jahre 1888 ausgeführter Versuche mit Sprengstoffen (s. S. 84, Anm. 1) als Grenztemperatur, die der Sprengstoff nach rechnungsmäßiger Ermittelung (unter Zugrundelegung der spezifischen Wärmen von Mallard und Le Chatelier) bei der Explosion erreichen darf, im Gestein 1900°, in Kohle 1500° vorgeschrieben[1]).

Bezüglich der zweiten Bedingung ist zu bemerken, daß mit der Sprengstoffmenge die Flamme größer und damit auch heißer wird, weil die Wärmeabgabe nach außen im Verhältnis zur Menge abnimmt. Da aber die Größe der Flamme auch von der Zusammensetzung des Sprengstoffs abhängt, ist die zulässige Menge für jeden Sprengstoff verschieden. Diese zulässige Menge nennt man „Grenzladung" [2]). Sie wird durch eine besondere praktische Prüfung in sogenannten „Versuchsstrecken", die jedoch wegen der Abhängigkeit der erhaltenen Werte von der angewandten Methode (vgl. z. B. S. 80) keine absoluten, sondern nur Vergleichswerte liefert, festgestellt. Dieses Verfahren wenden alle Länder an. In Belgien wird daneben (wie in Frankreich) auch noch die Explosionstemperatur berücksichtigt.

Bei der praktischen Anwendung des Sprengstoffs wechselt die Grenzladung außerdem mit der Natur und Zusammensetzung des Schlagwetter-[3]) oder Kohlenstaubgemisches.

---

[1]) „Réglementation des explosifs à employer dans les mines à grisou et dans les mines poussiéreuses dont les poussières sont inflammables." Paris, 1. Aug. 1890; Ann. d. mines [8] **18**, 602 (1890); Mém. poudr. salp. **5**, *40 (1892).

[2]) Vgl. Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **29**, 235 (1898); Watteyne u. Denoël, Ann. min. Belg. **3**, 801 (1898); IV. intern. Congr. f. angew. Chem., Paris 1900, Bull. soc. ind. min. [3] **14**, 129 (1900); V. intern. Congr. f. angew. Chem., Berlin 1903, **2**, 313 (1904). Über Theorie vgl. Jouguet, Compt. rend. **146**, 915 (1908).

[3]) Vgl. u. a. über die chemische Zusammensetzung der Schlagwetter die Zusammenstellung in „Fehlings Handwörterbuch der Chemie", Braunschweig **6**, 224—225 (1898).

Die dritte Bedingung betrifft ein Mittel, das vor allen anderen zur Herstellung wettersicherer Sprengstoffe (s. S. 10) angewendet worden ist. Zuerst setzte man den gewöhnlichen Dynamiten anorganische kristallwasserhaltige Salze zu, doch haben sich derartige Sprengstoffe wenig bewährt, so daß ihre Herstellung wenigstens in Deutschland ganz aufgegeben worden ist. Später ging man dann dazu über, an Stelle der wasserhaltigen kristallwasserfreie Salze, insbesondere Alkalichloride, -bicarbonate und -oxalate zu verwenden, die teils durch ihre Verdampfung, teils durch ihre Zersetzung eine Erniedrigung der Explosionstemperatur hervorrufen. Diese Salze wirken nicht nur in größeren Mengen, wie bei den Gelatinedynamiten, sondern auch durch ihre bloße Anwesenheit, wie bei den Carboniten, günstig auf die Wettersicherheit ein [s. S. 87 u. 89] [1]).

Da die Zusatzstoffe die Sprengwirkung stark erniedrigen, hat man auch wiederholt vorgeschlagen und versucht, sie als Besatz zu verwenden (s. S. 10). In diesem Falle sind die Stoffe dazu bestimmt, die Flamme auszulöschen.

Hierher gehört auch das neuerdings vielfach versuchte Verfahren [2]), die Kohlenstaubexplosionen dadurch auf einen kleinen Raum zu beschränken, daß man unverbrennlichen Gesteinsstaub im Stollen an bestimmten Stellen aufschichtet, der durch die Explosion aufgewirbelt wird [3]), oder daß man während der Schlagwetterexplosion nasse Zonen, Wasserschleier [4]) u. dgl. in der Grubenstrecke erzeugt, die die Ausdehnung der Explosion verhindern sollen.

---

[1]) Über den Grad der Erniedrigung der Temperatur durch solche Zusätze vgl. Snelling, „Investigations of explosives used in coal mines", Washington 1912, p. 51.

[2]) Garforth, First rep. roy. comm. 1891, p. 125; Record of the first series (1908/09) of the brit. coal dust experiments 1910; Colliery guardian 1908, p. 41; Taffanel, Ann. d. mines [10] **17**, 14, 73, 189 (1910); Volf, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **60**, 469 (1912); Third, fifth rep. of expl. in mines commitee, London 1913; Dixon u. Campbell, Journ. soc. chem. ind. **32**, 684 (1913); Taffanel, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 263 ff. (1915); Ber. ü. d. Verwaltung d. Knappschaft-Berufsgenossensch. für 1914 u. 1915, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 314 (1916); **12**, 59 (1917); Beyling, Glückauf **55**, 373 ff. (1919); Watteyne u. Lemaire, Ann. min. Belg. **16**, 937 (1911); **18**, 781 (1913) (Anwendung als sog. Außenbesatz vor dem Bohrloch); Haldane, Eng. min. journ. **106**, 475 (1918) (hygienischer Einfluß des Grubenstaubs). Vgl. auch über einen früheren Vorschlag der Verwendung von Bicarbonatstaub nach Gautsch in Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 38 (1913). Über Versuche hinsichtlich der Wirksamkeit verschiedener Salze vgl. Platchford, Journ. soc. chem. ind. **35**, 1097 (1916).

[3]) Über andere Mittel zur Vermeidung der Kohlenstaubexplosionen vgl. Cremer, Glückauf **51**, 105 ff. (1916); D. R.-P. Nr. 284 396 (1913).

[4]) Vgl. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **57**, 201 (1909); Kruskopf, D. R.-P. Nr. 245 887 (1910); 285 796 (1916); 313 126 (1919); Zeitschr. f. angew. Chem. **26**, I, 664 (1913); Taffanel, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 285 (1915); ebenda **11**, 314, 331 (1916); **12**, 59 (1917) (Versuche in Derne).

Die vierte Bedingung [1]), die größtmögliche Überführung der entwickelten Wärme in mechanische Arbeit, läßt sich praktisch nicht überall erreichen. Bei schnell detonierenden, also brisanten Sprengstoffen ist es zwar wohl denkbar, daß die Gase erst nachdem sie ihre Hauptarbeit geleistet haben, also in bereits wieder abgekühltem Zustand an die Luft treten, doch hängt die Möglichkeit dieser schnellen und vollständigen Umwandlung der Wärme in Arbeit von verschiedenen äußeren Umständen ab, die sich nicht immer gleichmäßig gestalten lassen. Es gehört hierher die Form und insbesondere der Durchmesser des Bohrloches und damit des Sprengstoffs, die Anordnung (Richtung usw.) des Bohrloches, sowie die Art und Festigkeit des Gesteins und des Besatzes. Jedenfalls läßt sich durch einen genügend starken und sorgfältig angebrachten Besatz die Zündungsgefahr wesentlich vermindern. Es ist daher meist auch die Besatzhöhe in den Kohlengruben vorgeschrieben. Eine sichere Gewähr kann jedoch auch der beste Besatz deshalb nicht bieten, weil das Gestein von Rissen und Spalten durchsetzt sein kann, die ein ungehindertes Austreten der heißen Gase ermöglichen.

Die Explosionstemperatur des Sprengmittels spielt also für die Beurteilung der Schlagwettergefahr eine hervorragende Rolle, da von ihr in erster Linie die Möglichkeit abhängt, die Temperatur der an die Luft tretenden Flammengase unter die Entzündungsgrenze des Schlagwettergemisches zu bringen. Die Erfahrung hat jedoch gelehrt, daß diese Temperatur nicht allein maßgebend ist. Es sind nämlich im Laufe der Zeit Sprengmittel gefunden worden, die trotz hoher Explosionstemperatur eine verhältnismäßig große Wettersicherheit besitzen, während andererseits auch Sprengstoffe mit niedriger Explosionstemperatur nicht immer einen genügenden Schutz vor Explosionen bieten.

b) Flammenlänge und -dauer. Die Flammenlänge, deren Einfluß auf die Schlagwettersicherheit und deren Abhängigkeit von der Sprengstoffmenge bereits erwähnt wurde, und die mit ihr eng verbundene Flammendauer stehen in nächster Beziehung zur Flammentemperatur. Je höher die Temperatur ist, desto längere Zeit wird im allgemeinen erforderlich sein, um die Gasteilchen unter ihre Glühtemperatur abzukühlen, desto länger wird also auch die ganze Gasmasse im Glühen bleiben. Daneben ist aber auch die Zusammensetzung der Explosionsgase von Einfluß auf die Flammendauer. Man muß nämlich in vielen Fällen annehmen, daß nach der Explosion, noch während der Abkühlung, die S. 53 erwähnten sekundären Reaktionen zwischen den Explosionsprodukten vor sich gehen, die einen plötzlichen Abfall der Temperatur verhindern und dadurch ein langsameres Erlöschen der Flamme zur Folge haben. Die sekundären Reaktionen können durch die Anwesenheit katalytisch wirkender Stoffe in den Explosionsprodukten beschleunigt

[1]) Vgl. auch „Rep. of the departm. comm. on Bobbinite", p. 7.

werden. Auf diese Weise läßt sich z. B. der günstige Einfluß erklären, den verhältnismäßig geringe Mengen anorganischer Zusätze auf die Schlagwettersicherheit ausüben [1]) (s. S. 89).

An und für sich ist somit eine möglichst rasche und vollständige Umsetzung des Sprengstoffs und somit eine gute Detonierbarkeit bei ausreichender Zündung von günstigem Einfluß auf die Schlagwettersicherheit [2]). Es ist deshalb auch das Schwarzpulver, das bei seiner verhältnismäßig langsamen Umsetzung eine große langdauernde Flamme gibt, wegen seiner großen Unsicherheit in den Kohlengruben überall verboten. Ferner ist bei den brisanten Sprengstoffen praktisch festgestellt worden, daß durch eine ungenügende Vermischung der Bestandteile des Sprengstoffs oder bei unvollständiger Detonation desselben (durch Ausbläser, Auskocher) und schließlich durch nachglühende, aus dem Sprengstoff oder der Patronenhülle [3]) herrührende Bestandteile die Schlagwettergefahr beträchtlich erhöht wird.

Bei Sprengstoffen, die nicht genügenden Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung enthalten, wo also brennbare Gase (Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan u. a.) in den Explosionsprodukten vorhanden sind, kann noch die weitere Erscheinung hinzutreten, daß diese Gase, nachdem sie sich mit Luft gemischt haben, erneut zur Entflammung kommen und dadurch die eigentliche Sprengschußflamme vergrößern.

Auf diese sekundären Flammenerscheinungen ist zuerst von der französischen „Commission des substances explosives" [4]) aufmerksam gemacht worden, die aus dem Unterschied der berechneten und der in einer kleinen Versuchswetterstrecke wirklich entwickelten Wärmemenge den Grad der Verbrennlichkeit der Explosionsgase ermittelt hat. Später haben Will und Giese [5]) auf photographischem Wege diese Erscheinungen nachgewiesen, und der Verfasser [6]) hat gefunden, daß bei der Explosion von Nitrosprengstoffen (Pikrinsäure oder Trinitrotoluol) das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd in den mit Luft vermischten

---

[1]) Vgl. auch Brunswig, „Schlagwettersichere Sprengstoffe", S. 45; ferner über die verzögernde Wirkung der Zusätze Taffanel u. Dautriche, VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., New York 1912, **4**, 134.

[2]) Vgl. auch Dautriche, Ann. d. mines [10] **12**, 141 (1907); Mém. poudr. salp. **14**, 5 (1906/07).

[3]) Vgl. Winkhaus, Glückauf **31**, 577ff., 1190 (1895); **32**, 427 (1896); Heise, a. a. O., S. 88 und Glückauf **33**, 517 (1897); Taffanel, Compt. rend. **151**, 873 (1910); Taffanel u. Dautriche, a. a. O., p. 138, 140. Über Versuche zur Verbesserung der Zündung, Vermeidung der Versager und Ersatz der gefährlichen Papierhüllen durch Hüllen aus Metallfolie vgl. Lheure, Mém. poudr. salp. **12**, 7 (1903/04).

[4]) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **15**, 164 (1909/10); Taffanel, Compt. rend. **151**, 873 (1910); vgl. auch v. Jüptner, „Chemische Technologie usw." **2**, 221; Taffanel u. Dautriche, a. a. O. **4**, 127.

[5]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 343 (1909); vgl. auch Taffanel, Ann. d. mines [10] **16**, 514 (1909); Lemaire, Ann. min. Belg. **19**, 37 (1914).

[6]) Kast, Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **16**, 20 (1911).

Detonationsgasen wechselt, je nachdem man die Sprengstoffe unter starkem Einschluß (in Granaten) oder frei an der Luft zur Detonation bringt. Es wurde (s. auch S. 99) gefunden bei:

270 g Pikrinsäure	unter Einschluß	$\frac{CO}{CO_2}$	$= \frac{55}{45}$
270 g „	ohne „	„	$= \frac{45}{55}$
270 g Trinitrotoluol	unter „	„	$= \frac{70}{30}$
270 g „	ohne „	„	$= \frac{40}{60}$
1000 g „	„ „	„	$= \frac{30}{70}$

Der Unterschied erklärt sich dadurch, daß die Detonationsgase bei der Detonation unter Einschluß infolge der Arbeitsleistung rasch unter die Entzündungstemperatur ihrer Mischung mit Luft abgekühlt wurden, so daß eine nachträgliche Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd nicht wie bei der Detonation an freier Luft eintreten konnte. Diese Erklärung findet ihre Bestätigung darin, daß bei größeren Sprengstoffmengen die gefundene Kohlendioxydmenge größer ist als bei kleineren.

Die sekundären Flammen sind ihrer ganzen Natur nach für Kohlenstaubgemische besonders gefährlich. Sie lassen sich jedoch durch Zusatz von verhältnismäßig geringen Mengen anorganischer Salze verhindern. Dies ist durch praktische Versuche erwiesen [1]). Was insbesondere das Natriumchlorid betrifft, so vertritt Beyling [2]) auf Grund von ihm angestellter Versuche sogar den Standpunkt, daß dieses nur gegen Kohlenstaub, nicht aber gegen Schlagwetter sicher macht.

Schließlich kann auch die Flamme durch die Anwesenheit geringer Mengen von Wettergasen in der Grubenluft vergrößert werden, wie dies z. B. auch in der Davyschen Lampe beobachtet wird. Wenn auch diese Mengen zur Bildung eines explosiven Gemisches selbst nicht ausreichen, so können sie doch eine Explosion von Kohlenstaub begünstigen [3]).

Auf die Beziehung der Flammenlänge zur Schlagwettersicherheit hat zuerst Siersch [4]) hingewiesen. Siersch hat auch zuerst die Flammenerscheinung von frei in der Luft detonierenden Sprengstoffen

---

[1]) Vgl. Dautriche, Compt. rend. **156**, 535 (1913); Mém. poudr. salp. **15**, 164 (1909/10); Will, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 343 (1909); Taffanel, Ann. d. mines [10] **16**, 522 (1909); Taffanel u. Dautriche, a. a. O. **4**, 134.

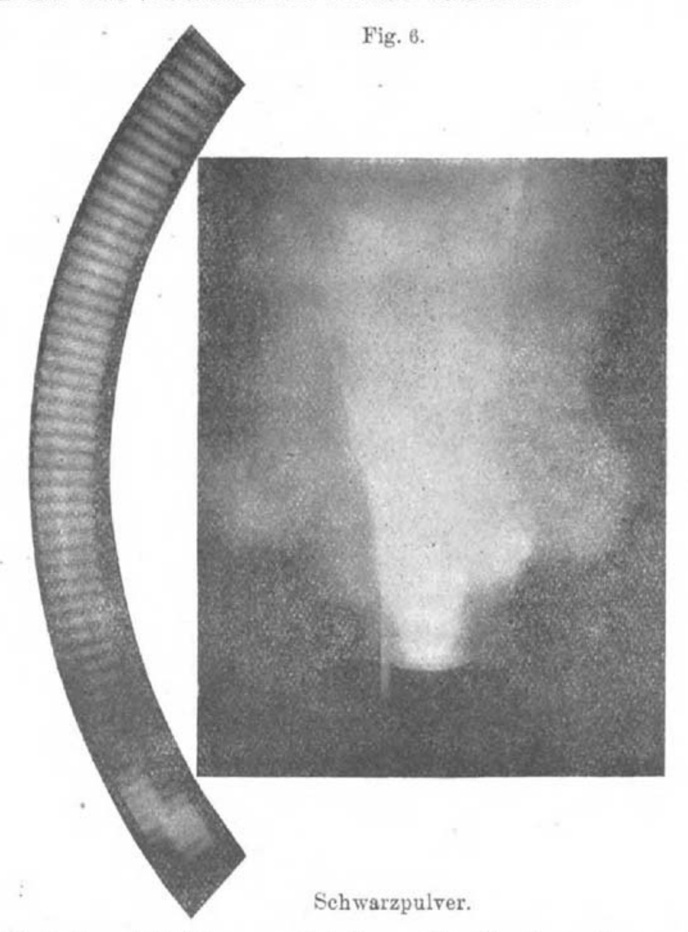
[2]) Glückauf **44**, 49 (1908); **45**, 4 (1909).

[3]) Vgl. auch Thornton, Journ. soc. chem. ind. **32**, 935 (1913); Harger, ebenda **32**, 460 (1913).

[4]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **44**, 4 (1896); vgl. auch Wilkoszewski, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 141 (1907).

photographisch festgelegt und so die großen Unterschiede, die zwischen den verschiedenen Sprengstoffen in dieser Hinsicht bestehen, vor Augen geführt. Es geht aus diesen Aufnahmen hervor, daß die Dynamite eine sehr große Flamme besitzen, während sich die Ammonsalpetersprengstoffe durch eine fast verschwindende Flamme auszeichnen.

Fig. 6.



Schwarzpulver.

Bichel und Mettegang[1]) haben später die Versuche von Siersch unter Berücksichtigung der Flammendauer, die mit Hilfe eines besonderen Apparates bestimmt wurde, fortgeführt. Das gleiche ist in neuerer Zeit von Will und Giese[2]) geschehen, die gleichfalls einen Apparat[3]) zur Bestimmung der Flammendauer beschrieben haben. Einige der mit dem von Will beschriebenen Apparat hergestellten Bilder sind in den Figuren 6 bis 10 dargestellt. Dabei zeigt das große Bild der Figuren

[1]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. **50**, 669 (1902).

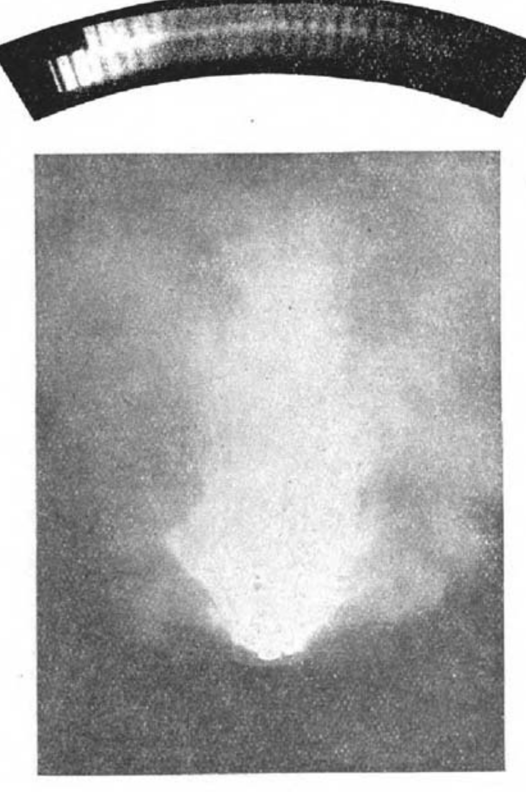
[2]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 327 ff. (1909).

[3]) Vgl. vorher Sartori, Photogr. Korresp. **40**, 115 (1903) (Apparat von Rheden).

an einem Maßstab die Form und Länge, das schmale Bild durch die Größe seines hellen Teils die Dauer der Sprengschußflamme an.

c) Brisanz. Von den anderen für die Wettersicherheit in Betracht kommenden Faktoren ist neben der Temperatur und Flamme die Brisanz[1]) des Sprengmittels als wichtig erkannt worden[2]). Wie bereits

Fig. 7.



Sprenggelatine.

S. 80 erwähnt, ist es zweifellos die Energie der in das Schlagwettergemisch eintretenden Stoßwelle, die hierbei den maßgebenden Einfluß ausübt. Unterstützt wird diese Ansicht einerseits durch die photographischen Aufnahmen der Kompressionswellen von Le Chatelier und Dixon (s. S. 27) sowie von Hess und andererseits durch die Beobachtung[3]), daß die

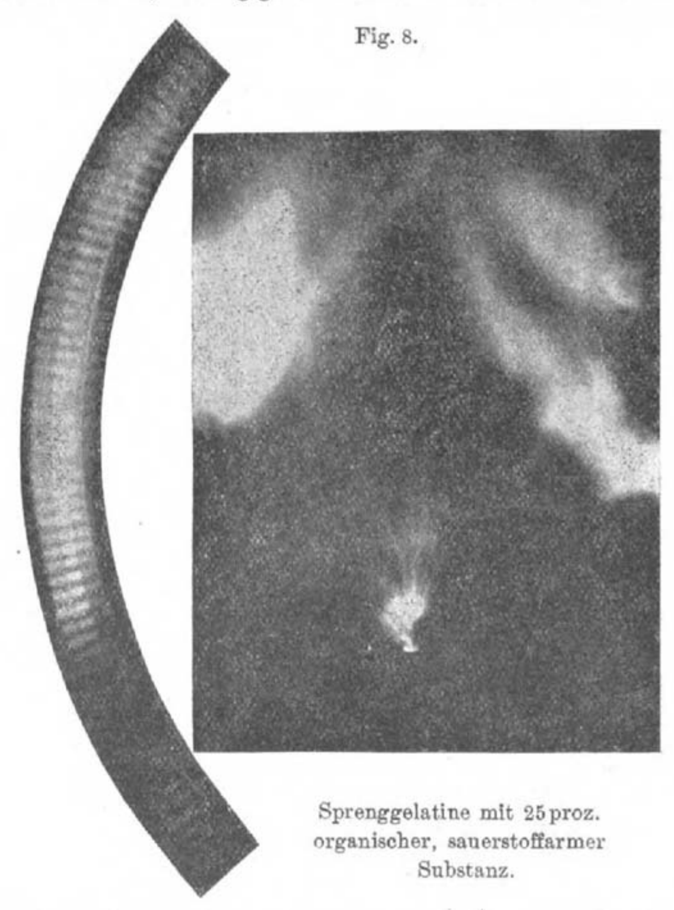
[1]) Vgl. Heise, Glückauf **34**, 657 ff. (1898); **35**, 733 ff. (1899); **36**, 265 (1900); Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **31**, 26 (1900); Guttmann, Journ. soc. chem. ind. **19**, 106 (1900).

[2]) Über die Beziehung der beiden Faktoren zueinander vgl. besonders Watteyne u. Denoël, Ann. min. Belg. **3**, 777 (1898); Bull. soc. ind. min. [3] **14**, 103 (1900).

[3]) Vgl. Beyling, V. intern. Congr. f. angew. Chem., Berlin 1903, **2**, 318 (1904); Heise, „Sprengstoffe usw.“, S. 87.

Wettersicherheit außer von der Sprengstoffmenge von dem Durchmesser des Bohrloches [1]) und damit dem Patronendurchmesser, von der Anordnung der Patronen im Bohrloch und von der Dichte [2]) und Detonationsgeschwindigkeit des Sprengstoffs, die nach S. 67 in direkter Beziehung zur Brisanz stehen, abhängig ist. Errechnet man aus den von Bichel [3])

Fig. 8.



Sprenggelatine mit 25 proz. organischer, sauerstoffarmer Substanz.

angegebenen Werten verschiedener Sprengstoffe den Brisanzwert nach der Formel auf S. 67, so erhält man eine Zahlenreihe, die in ihrer Größenordnung fast vollständig mit der Zahlenreihe der praktisch gefundenen Grenzladungen übereinstimmt, was bei der Unsicherheit des in die Formel einzusetzenden Energiewertes besonders bemerkenswert ist.

Für die Beurteilung der Wettersicherheit verschiedener Sprengstoffe ist somit die Kenntnis des Verhältnisses ihrer maximalen Arbeitsleistung (Brisanz) unerläßlich, zumal nach S. 41 die wirklich erreichte

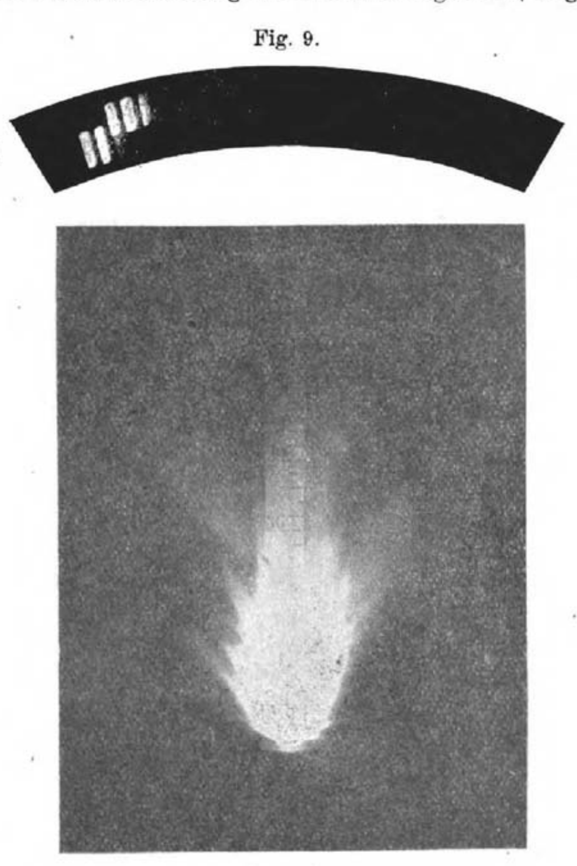
---

[1]) Vgl. Hatzfeld, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 221 (1910).
[2]) Vgl. Taffanel u. Dautriche, a. a. O., p. 136, 137.
[3]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. **50**, 669 (1902).

Temperatur um so höher ist, je größer die Brisanz ist. Eine Prüfung auf Sprengwirkung im Bleizylinder, wie sie meist üblich ist, reicht daher zur Beurteilung nicht aus.

d) Zusammensetzung der Detonationsgase. Bezüglich des Einflusses der Zusammensetzung der Detonationsgase ist, abgesehen von

Fig. 9.



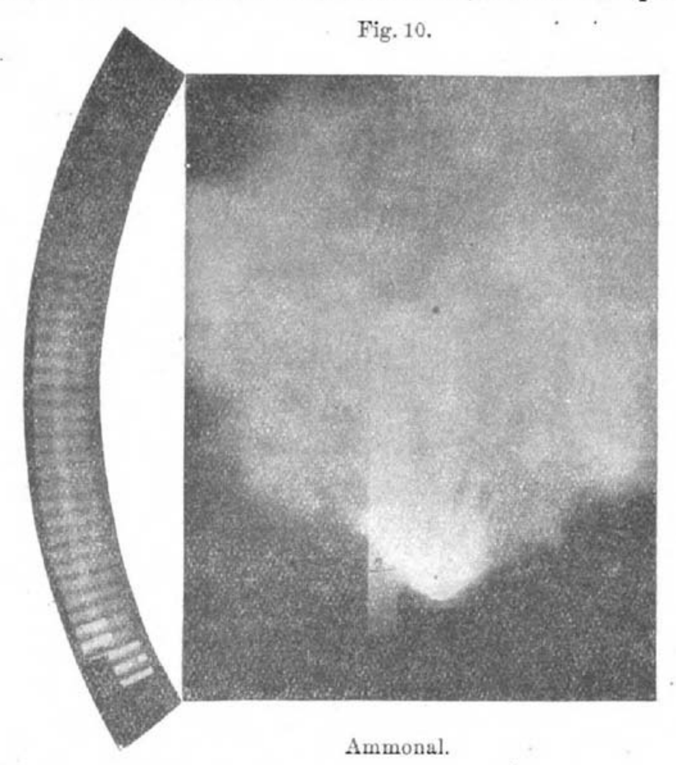
Donarit.

den oben erwähnten sekundären Verbrennungserscheinungen, beobachtet worden, daß brennbare Gase in den Verbrennungsprodukten wegen der sekundären Flammenerscheinungen die Gefahr erhöhen; es sind deshalb Sprengstoffe, welche solche Gase entwickeln, in Frankreich[1]) für die Kohlengruben verboten. Auch dieser Beobachtung stehen andere entgegen, denn es sind gerade die Carbonite, welche diese Gase in reichlicher Menge entbinden, sehr wettersicher, während andererseits mitunter Sprengstoffe, die freien Sauerstoff entwickeln, sehr unsicher sind[2]). Eine

[1]) Vgl. auch Dautriche, Mém. poudr. salp. **15**, 164 (1909/10).
[2]) Vgl. auch Taffanel, Compt. rend. **151**, 873 (1910).

Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens kann darin gefunden werden [1]), daß es nicht die Art, sondern die Menge der entwickelten Gase in ihrem Verhältnis zum Sauerstoffgehalt des Schlagwettergemisches ist, welche die größere oder geringere Gefahr verursacht, von dem Gesichtspunkte aus, daß dadurch mehr oder weniger entzündliche Schlagwettergemische entstehen. Es ist daraus der Schluß zu ziehen, daß sowohl Sprengstoffe,

Fig. 10.



Ammonal.

die große Mengen brennbarer Gase, als auch solche, die freien Sauerstoff entwickeln, sich beim praktischen Gebrauch ungleichmäßig verhalten [2]).

e) Andere Faktoren. Neben den bereits genannten Erscheinungen sind noch gewisse, die Schlagwetterexplosion begünstigende Umstände, wie hohe Lufttemperatur, hoher Luftdruck, Luftfeuchtigkeit usw., zu erwähnen. Dabei ist zu beachten, daß diese Umstände nicht immer eindeutig bewertet werden können. Es begünstigt z. B. ein niedriger Luftdruck ein Ausströmen der Wettergase aus dem Gestein.

2. Ausbrennungen, Mündungsfeuer, Nachflammer. Auch bei rauchschwachen Schießmitteln tritt der Einfluß der Explosionsflamme

[1]) Vgl. Heise, „Sprengstoffe usw.“, S. 84; Will u. Giese, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 326 (1909).

[2]) Vgl. Lewes, Journ. roy. soc. arts **61**, 521 (1913).

in vielen Fällen ungünstig in die Erscheinung. So beobachtet man bei Pulversorten mit hoher Explosionstemperatur (Nitroglycerinpulver) starke Ausbrennungen[1]) in den Rohren, die eine rasche Abnützung der Waffen zur Folge haben. Zur Vermeidung dieses Übelstandes setzt man daher gleichfalls Stoffe zu, die den Zweck haben, die Temperatur der Explosionsgase herabzusetzen. Die Anwendung kristallwasserhaltiger Salze ist jedoch hier wegen der chemischen Veränderlichkeit ausgeschlossen und die Anwendung anorganischer Salze wegen der Rauchbildung sehr beschränkt. Man wendet daher organische Stoffe, wie Campher, Vaselin, Fette usw. an. Auch als Vorlagen[2]) (sog. Kartuschvorlagen) werden diese Mittel verwendet.

Ferner wird bei den Schießmitteln auf die Beseitigung der sekundären Flammenerscheinungen großer Wert gelegt. Diese werden, wenn sie vor der Rohrmündung der Waffe auftreten, mit dem Namen Mündungsfeuer[3]), wenn sie innerhalb des Rohres von größeren Geschützen beim Öffnen des Verschlusses eintreten, als Nachflammer[4]) bezeichnet. Das Mündungsfeuer ist nicht zu verwechseln mit dem „Feuer aus der Mündung", der Mündungsflamme, d. h. der aus der Mündung der Waffe mitunter herausschlagenden eigentlichen Pulverflamme, sondern sie ist eine sekundäre Verbrennungserscheinung. Es beruht wie die Nachflammer auf einer nachträglichen, explosionsartigen Verbrennung der mit Luft in Berührung kommenden brennbare Bestandteile (Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan) enthaltenden Explosionsgase.

---

[1]) Literatur: Abel, Journ. iron a. steel inst. **29**, 471 (1886); Roberts-Austen, Engineering **66**, 486 (1898). Vgl. ferner Vieille, Mém. poudr. salp. **11**, 157 (1901) (Apparat zum Messen der Ausbrennungen); Monni, VI. intern. Congr., f. angew. Chem., Rom 1906, **2**, 565; Recchi, ebenda, S. 577; Pasdach, Kriegstechn. Zeitschr. **9**, 421 (1906); Wetter, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 211 (1907); Siwy, Dingl. polyt. Journ. **322**, 197 (1907); Meigs, Proc. U. S. nav. inst. **33**, 1001 (1907); Klever, Kriegstechn. Zeitschr. **10**, 65 (1907); Bravetta, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 341 (1909) und Rivista art. e gen. **28**, III, 5 (1911); Bourgoin, Arms a. explos. **18**, 39 (1910); Noble, Proc. roy. soc. **56**, 206 (1894) und Engineering **92**, 95 (1911); Yarnell, Journ. amer. soc. nav. eng. **22**, 336 (1910); Proc. U. S. nav. inst. **36**, 965 (1910); Alger, ebenda, **36**, 679, 975 (1910); Jones, The engineer **111**, 294 ff. (1911); Mascaretti, Rivista art. e gen. **30**, I, 141 (1913); Tschernow, Artilleriiski journ. 1912, No. 7, nach Peloux, Rev. d'art. **83**, 376 (1913/14) (mit ausführlichen Literaturangaben); vgl. auch die Literaturangaben in Anm. 5, S. 202); Keller, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 337 (1916); Fay, Bull. amer. min. eng. 1916, p. 2237; Schmalz, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 405 (1917).

[2]) Vgl. Dautriche, Compt. rend. **146**, 535 (1908); Franz. Pat. 385 769 (1907); Artill. Monatsh., Jan.—Juni, 73 (1913).

[3]) Vgl. Chem.-Ztg. **22**, 189 (1898); Heidenreich, Kriegstechn. Zeitschr. **4**, 305 (1901); Bergmann, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 568 (1906); Nathan, Chem. news **99**, 159 (1909); Rusch, Mitt. a. d. Geb. d. Seew. **37**, 9, 34 (1909); Schildemann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 126 (1912); Riensberg, ebenda **11**, 235 (1916); Delpech, Compt. rend. **169**, 581 (1919).

[4]) Vgl. Engineering **84**, 429 (1907); Rusch, a. a. O.; Munroe, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 3 (1910); Riensberg, a. a. O.

Alle drei Erscheinungen sind aus dem Grunde schädlich, weil sie dem Feinde den Standort der Truppe bei Nacht verraten, die Nachflammer besonders auch dadurch, weil sie die Bedienungsmannschaft gefährden. Man sucht sie mit denselben Mitteln zu beseitigen, die gegen die Ausbrennungen angewendet werden, da auch sie nur bei zu hoher Flammentemperatur auftreten.

V. Explosionsgase.

Die Wirkung der Explosionsgase äußert sich nicht nur in mechanischer und thermischer, sondern auch in physiologischer und chemischer Richtung.

Was die physiologische Wirkung betrifft, so geht aus der Zusammenstellung auf S. 46 hervor, daß bei der Explosion zum Teil giftige Gase, wie Kohlenoxyd, Cyanverbindungen [1]), Stickstoffoxyde [2]) und, je nach der Zusammensetzung, auch Schwefelverbindungen (schweflige Säure, Schwefelwasserstoff), Salzsäure, Bleiverbindungen usw. entstehen.

Besonders tritt das Kohlenoxyd als normaler Bestandteil in größerer Menge bei denjenigen Sprengstoffen auf, die nicht genügend Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung enthalten. Noch größer im Verhältnis zur Gesamtmenge der Gase, auch bei den genügend Sauerstoff enthaltenden Sprengstoffen, ist die Menge des Kohlenoxyds, der Cyanverbindungen und besonders der Stickoxyde [3]) bei einer unvollständigen Detonation, bei „auskochenden" Schüssen [4]) (s. S. 24) und beim Abbrennen von Nitrocellulose und rauchlosem Pulver an freier Luft. Die Bildung des Stickoxyds, Cyans usw. ist jedoch in diesem Falle, da hier sehr hohe Temperaturen nicht in Frage kommen, auf eine andere Ursache zurückzuführen als bei der Detonation (s. S. 49), nämlich auf eine unmittelbare Abspaltung aus den Salpetersäureestern oder den Nitroverbindungen.

---

[1]) Vgl. bei Nitrocellulose unter Atmosphärendruck: Fordos u. Gélis, Compt. rend. **23**, 982 (1846); im Vakuum: Teschemacher u. Porret, Phil. mag. [3] **30**, 273 (1846). Vgl. dagegen v. Karolyi, Pogg. Ann. **118**, 546 (1863).

[2]) Vgl. bei Nitroglycerin und Dynamit: L'Hôte, Compt. rend. **73**, 1013 (1871); ferner Sarrau u. Vieille, Mém. poudr. salp. **2**, 153 (1884/89); Compt. rend. **90**, 1112 (1880); Mann, Ann. rep. insp. expl. **30**, 190 (1905); Arms a. expl. **14**, 116 (1906); **19**, 50, 149 (1911); Nauckhoff, Bihang till jernkontorets annaler 1909, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 241 (1909); Chalon, Journ. d'hyg. vom 10. Nov. 1892 und derselbe, „Les explosifs modernes", p. 544.

[3]) Vgl. Jakobj u. His, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 261 (1907) und die dort angegebene Literatur; ferner Jahrb. f. Medizin, nach Zeitschr. d. deutsch. Versuchsanst. f. Handfeuerw. (Kugel u. Schrot) **21**, 27 (1916).

[4]) Vgl. auch über die Zersetzungsgase von Celluloid Pfyl u. Rasenack, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **32**, 1 (1909); Panzer, Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 1831 (1909). Über die Bildung von Formaldehyd beim Verbrennen von Nitrocellulose vgl. Trapani, Atti r. accad. Linc., Roma [5] **26**, 332 (1917).

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Methan [1]). Außerdem treten dabei neben den eigentlichen Gasen noch zerstäubte oder verdampfte Sprengstoffbestandteile (Nitroglycerin, Pikrinsäure, Dinitrobenzol [2]) auf, die auf die Atmungsorgane stark belästigend und giftig einwirken. Auch durch sekundäre Wirkung der Detonationsflamme kann Kohlenoxyd entstehen, z. B. durch unvollständige Verbrennung der Patronenhülle [3]) oder bei Schlagwetterexplosionen durch unvollständige Verbrennung der Schlagwetter und des Kohlenstaubes, die zur Folge hat, daß bei großen Schlagwetterkatastrophen, wie derjenigen in Courrières (s. S. 82, Anm. 1), der größte Teil der Todesfälle auf die Anwesenheit des Kohlenoxyds bei gleichzeitigem Sauerstoffmangel in der Grubenluft zurückzuführen ist.

Es ist daher nicht nur vom Standpunkte der Wirtschaftlichkeit (s. S. 31), sondern auch vom hygienischen Gesichtspunkte aus ein dringendes Erfordernis, daß die Detonation der Sprengstoffe möglichst vollständig ist, und es wird von den Bergwerkssprengstoffen verlangt, daß die „Nachschwaden" möglichst frei von gesundheitsschädlichen Gasen und Bestandteilen sind. Mit geringen Mengen giftiger Gase hat man aber stets zu rechnen, und es sind deshalb auch verschiedene Vorschläge [4]) zur Verbesserung der Nachschwaden gemacht worden.

Bei militärischen Sprengmitteln [5]) betrachtet man die Giftigkeit der Explosionsgase nur in besonderen Fällen als eine nachteilige Erscheinung. Sie ist sogar bei manchen Anwendungsarten, z. B. beim Beschießen von Schiffen, Festungswerken usw., nicht nur nicht unerwünscht, sondern man ist bestrebt gewesen, für diese Fälle die Giftigkeit durch besondere Zusätze zu erhöhen.

Es soll hier von Geschossen abgesehen werden, welche giftige oder die Schleimhäute stark reizende Stoffe [6]) als Haupt- oder Beiladung

---

[1]) Vgl. Sarrau u. Vieille, Mém. poudr. salp. **2**, 153 (1884/89).

[2]) Vgl. u. a. Jacksch, Der Amtsarzt **3**, 280 (1911).

[3]) Vgl. Nauckhoff, a. a. O., S. 244; ferner Tschernitzyn, Gornosawodskoje djelo 1916, No. 51, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 330 (1917).

[4]) Vgl. Lay, Eng. min. journ. **101**, 601 (1916) (Beiladung einer Chloratpatrone zu Dynamit).

[5]) Vgl. u. a. Rollinger v. Rolleg, Schuß u. Waffe **1**, 381 (1908).

[6]) Über Allgemeines vgl. Mem. de artill., März 1910; Reuter, Prometheus **27**, 39 (1915) (Giftgeschosse); Schuß u. Waffe **9**, 194 (1916); Art. Monatsh. **12**, 55 (1918), Jan.—Juni (Gasgeschosse); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 294, 387 ff. (1917); Lake, „Erläuterungen über das Wesen des Gasangriffes usw.", London 1917; Guareschi, Industria chimica, mineraria e metallurgica 1915, Nr. 12; Ann. chim. anal. appl. **20**, 261 (1915); Arch. di chim. scient. e industriale **31**, nach Giorn. di farmacia, di chim. e di science affini 1915, p. 433; Kohn-Abrest, Ann. falsif. **8**, 215 (1915) (Zusammenstellung der chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften der schädlichen Gase); Ceridali, „Asfissie e gas asfissianti" 1915; ferner Boll. chimico farmac. 1915, p. 505; Auld, Journ. Wash. acad. of science 1917, nach The chemist a. druggist 1918, p. 44; Chem. a. met. eng. (1918), p. 337; Journ. ind. eng. chem. **10**, 4, 297 (1918). Über die Fabrikation der Gaskampfstoffe in Deutschland vgl. Norris, Journ. ind. eng. chem. **11**, 817 (1919). Über Anwendung (Gas-

enthalten, die bei der Zerlegung des Geschosses zerstäubt wird, sondern nur auf diejenigen Gase hingewiesen werden, die sich als natürliche Bestandteile in den Explosionsgasen in größerer Menge vorfinden. Der gefährlichste dieser Bestandteile ist zweifellos das Kohlenoxyd, da es eines der giftigsten Gase ist und bis zu 70 Proz. in den Explosionsgasen als normaler Bestandteil enthalten sein kann. Über die Bedingungen, unter denen diese großen Mengen auftreten, ist bereits S. 89 näheres angegeben worden. Man hat die Menge des Kohlenoxyds zum Teil noch viel größer angenommen und die Wirkung allein von diesem Gesichtspunkte aus beurteilt [1]). Man hat dabei aber nicht berücksichtigt, daß die Gase unter hohem Druck und mit hoher Temperatur an die Luft treten und sich somit mit dieser sehr schnell vermischen. Es wird also eine eigentliche Gefahr nur in geschlossenen Räumen, nicht aber an freier Luft [2]) vorhanden sein. Diese Ansicht ist durch ausgedehnte Versuche, die der Verfasser in den Jahren 1912/14 angestellt hat, bestätigt worden. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle V zusammengestellt.

Zum Verständnis der Versuchsergebnisse sei angeführt, daß nach verschiedenen Angaben [3]) Luft erst mit einem Gehalt von mehr als

---

geschosse) vgl. Goss, ebenda p. 829; in Frankreich Kriegstechn. Zeitschr. **19**, 84 (1916); in England Pope, Journ. chem. soc. **115**, 397 (1919); Chem. trade journ. **64**, 478 (1919) u. Green, Journ. soc. chem. ind. **38**, 363 R. (1919); in den Ver. Staaten Herty, Journ. ind. eng. chem. **11**, 5 (1919). Über die Bedeutung für die Zukunft vgl. Smithells, Chem. trade journ. Nr. 1661, nach Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, III, 331 (1919); Flamel, Le génie civil **67**, 226 (1915). Über die Produktion an Kampfgasen in Deutschland (rheinisches Gebiet) während des Weltkrieges nach britischer Darstellung vgl. Chem. a. met. eng. vom 1. Sept. 1919. Über Schutzmittel vgl. Kohn-Abrest, Lake, Guareschi, Ceridali, Auld, a. a. O.; Boll. chim. pharm. 1915, p. 505; Self, Pharmac. journ. a. pharmacist [4] **41**, 133 (1915) (Thiosulfat und Soda gegen Chlor); Lucherini, Giorn. di farmacol. sperim. etc. **22**, 429 (1916); Ciamician, Pesci u. Colli, Boll. chim. farm. **54**, 408 (1915) (italienische Schutzmasken); Peyronnet de Lafonvielle, Journ. méd. chir. prat. vom 10. Januar 1916 und Ann. chim. anal. appl. **21**, 85 (1916) (Schutzmittel in Frankreich); Draeger-Hefte 1917, S. 484 (russische, englische und französische Gasmasken); Stumpf, Münch. med. Wochenschr. **63**, 1308 (1916); Ujlaki, ebenda **64**, 37 (1917) (Heilmittel); Kohn-Abrest, Compt. rend. **161**, 310 (1915); Fieldner, Oberfell, Teague u. Lawrence, Journ. ind. eng. chem. **11**, 519 (1919); (Prüfung der Schutzmittel). Über Geschichtliches vgl. Brieger, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 307 (1917); Neumann, Chem.-Ztg. **42**, 253 (1918); Leonardo da Vinci, nach Schimank, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 219 u. 238 (1919).

[1]) Vgl. Lewin u. Poppenberg, Arch. f. Pathol. u. Pharm. **60**, 439 (1910); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 4 ff. (1910); Trembur, Marine-Rundschau **21**, 726 (1910); Lewin, Münch. med. Wochenschr. **62**, 465 (1915); Heusner, Prometheus **26**, 625 (1915); ferner Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 57 (1916).

[2]) Vgl. auch Heubner, Münch. med. Wochenschr. **62**, 1102 (1915).

[3]) Vgl. Gruber, Arch. f. Hyg. **1**, 145 (1883); **2**, 246 (1884); Lunge-Berl, „Chem.-techn. Untersuchungsmethoden“ **2**, 419 (1910) und Post-Neumann, „Chem.-techn. Analyse“, Braunschweig 1909, **2**, 693; Sachs, „Die Kohlenoxyd-

Tabelle V.

Versuche zur Feststellung der Ausbreitung giftiger Gase bei der Detonation von Sprengstoffen.

Art der Probeentnahme	Sprengstoff	Entnommene Gasmenge	Gefunden in Proz. in der Luft		Verhältnis CO/CO_2
			CO	CO_2	
Abgedeckte Sprenggrube von 25 cbm Inhalt	270 g Trinitrotoluol mit Sand bedeckt	480 ccm nach 1 Minute	0,192	0,112	63 : 37
		360 „ „ 2 Minuten	0,150	0,043	78 : 22
	990 g Trinitrotoluol mit Sand bedeckt	1628 „ sofort	0,726	0,265	73 : 27
	480 g Trinitrotoluol in Feldgranate	1375 „ nach etwa 1 Minute	0,253	0,121	68 : 32
			0,256	0,103	71 : 29
	520 g Pikrinsäure in Feldgranate	1628 „ nach etwa 1 Minute	0,269	0,227	54 : 46
I Schießplatz, freies Gelände, in der Windrichtung in 10 m Entfernung von der Sprengstelle	3 Sprengladungen für 21-cm-Granaten in Pappbüchse von je etwa 18 kg Gewicht, 50 cm mit Erde bedeckt, nacheinander in 5 Sekunden Pause gesprengt	2090 ccm	0,017	0,008	68 : 33
desgl. 20 m		2045 „	0,019	0,008	70 : 30
desgl. 30 m		2180 „	0,038	0,018	69 : 32
II Wie vor 10 m		1895 „	0,015	0,005	76 : 24
II Wie vor 20 m		2150 „	0,026	0,008	76 : 24
Innenräume eines Festungswerkes mit Lüftungseinrichtungen und frei stehende Unterstände auf dem Grabenwall	Große Anzahl Sprengladungen für 15-cm- und 21-cm-Granaten, teils frei, teils mit Erde bedeckt, im Graben vor dem Gebäude gesprengt	Je etwa 1800 bis 1900 ccm in etwa $^1/_4$stündigen Pausen	Nicht nachzuweisen	0,06—0,11	—
Innenraum eines Zielbaues mit Schießscharte	100 kg Trinitrotoluol in Granate, 4 m von der Scharte entfernt gesprengt	3000 bis 4000 ccm etwa 5 bis 6 Minuten nach der Sprengung	0,010	0,030	75 : 25
			0,014	0,070	83 : 17
Innenraum eines betonierten, mit Eisentüren verschlossenen Unterstandsraumes ohne Fenster und Lüftungseinrichtungen	3tägiger Schießversuch mit 15-cm- und 21-cm-Granaten gegen den Betonunterstand und die davor gelegene Grabenwehr	Je etwa 1000 ccm durch automatische Probeentnahme gleichzeitig in verschiedenen Räumen in Pausen von 10 Minuten	0,01 — 0,05	0,02 — 0,10	—

0,2 Proz. Kohlenoxyd stark giftig ist, während solche mit weniger als 0,1 Proz. erst nach langer Einwirkung schädigend wirkt. Die Vergiftung durch das Kohlenoxyd beruht darauf, daß das Bluthämoglobin gebunden wird, und zwar tritt nach Balthazard und Nicloux[1]) der Tod ein, wenn 65 Proz. des Hämoglobins verbraucht sind. Diese Umwandlung der roten Blutkörperchen in Kohlenoxydhämoglobin tritt aber in dem genannten Umfange ein, wenn etwa 0,25 Proz. Kohlenoxyd in der Atmungsluft enthalten sind.

Die chemische Wirkung der Gase ist bei Schießmitteln und Zündsätzen zu berücksichtigen. So sind saure, die Waffe korrodierende Bestandteile (Stickoxyde, Salzsäure u. a.) als schädlich anzusehen. Schließlich kommt auch für die Schlagwettersicherheit die chemische Wirkung in Betracht (s. S. 93).

Die mechanische (Druck-)Wirkung der Gase auf den menschlichen Organismus ist bereits S. 81 erwähnt worden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß eine solche Wirkung häufig mit einer Giftwirkung verwechselt wird, da beide Einwirkungen das gemeinsam haben, daß äußere Verletzungen an den Getöteten nicht bemerkbar sind.

VI. Rückstand [Raucherscheinung][2]).

Die in den Sprengstoffen enthaltenen anorganischen Bestandteile scheiden sich bei der Explosion in Form von Rückstand und Rauch ab. Beim Schwarzpulver legte man auf diese Erscheinung geringen Wert, da man sie für ein notwendiges Übel hielt. Als aber die Steigerung der Leistungsfähigkeit der Feuerwaffen ein immer größeres Bedürfnis wurde, war man sich von vornherein darüber klar, daß diese Steigerung nur auf zwei Wegen erreicht werden konnte, nämlich durch ein ballistisch wirksameres und auf größere Entfernungen tragendes Pulver und durch Erhöhung der Feuergeschwindigkeit. Die notwendige Bedingung für die letztere ist aber ein stets freies Gesichtsfeld für den Schützen und damit möglichste Rauchlosigkeit des Schießmittels. Als zweiter Grund kommt hinzu, daß eine starke Rauchentwickelung dem Feinde den Standort der Truppe verrät. Die modernen rauchschwachen Pulver

---

vergiftung", Braunschweig 1900; Courmond, Morel u. Monriquaud, Münch. med. Wochenschr. **58**, 228 (1911); Munroe, School of mines quarterly **33**, 340 (1912); Burell, Seibert u. Robertson, Bur. of mines, Techn. pap. **62**, (1914); Journ. ind. eng. chem. **6**, 241 (1914); Kohn-Abrest, Ann. falsif. **7**, 292 ff. (1914); Hauser, „Die Kohlenoxydvergiftung", Zürich 1914. Über Maßnahmen gegen Lydditgas-(Kohlenoxyd-)Vergiftung vgl. Wiestnik mandschurskoj armii, No. 59, nach Ruskij invalid, 1904, No. 236, in Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **36**, 187 (1905).

[1]) Compt. rend. **152**, 1787 (1911).

[2]) Vgl. auch Riensberg, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 235 (1916).

enthalten daher mit wenigen Ausnahmen nur ganz geringe Mengen anorganischer Stoffe.

Vom ballistischen und sprengtechnischen Standpunkte aus verringert der Rauch oder, was dasselbe ist, der feste Rückstand die Leistung des Sprengstoffes, da er die Gasmenge vermindert und die Explosionstemperatur erniedrigt. Allerdings wird dabei auch der Explosionsraum durch die festen Bestandteile verringert und dadurch der Druck erhöht. Da aber das Produkt $p \cdot V$ kleiner wird, so tritt infolge des festen Rückstandes doch eine Verminderung der Arbeitsfähigkeit ein.

Schließlich ist der Rückstand, soweit er im Laufe zurückbleibt, von Einfluß auf die Treffsicherheit, sowie auch, da er meist hygroskopischer Natur ist und dadurch das Rosten des Laufinneren befördert, auf die Dauerhaftigkeit der Waffe. Besonders tritt dieser Übelstand beim Schwarzpulver auf[1]. Da er sich hier nicht beseitigen läßt, so ist man wenigstens bestrebt, ihn leicht entfernbar zu machen, was zur Konstruktion des sogenannten „Naßbrandpulvers" (s. S. 112 u. 114) geführt hat.

---

[1]) Über Versuche mit rauchschwachem Pulver und die Ursache der Rostbildung vgl. auch Gey van Pittius, VI. intern. Congr. f. angew. Chem., Rom 1906, **2**, 553 (1907).

Technologie und Eigenschaften der Sprengstoffe.

Allgemeines.

Die Technologie[1]) der Sprengstoffe sondert sich in die Darstellung und Behandlung der Rohstoffe und die Verarbeitung dieser zu den Hilfs- und den eigentlichen Sprengstoffen. Die Rohstoffe[2]) sollen hier nicht näher besprochen werden, da sie, soweit nicht eine besondere Literatur[3]) über sie besteht, bereits in den Vorläufern dieses Werkes (Upmann, „Das Schwarzpulver" und Guttmann, „Die Industrie usw.") eingehend behandelt worden sind. Dagegen wird auf die Verbesserungen, die in der Herstellung der Hilfsstoffe, insbesondere der Cellulose- und Glycerinnitrate in der letzten Zeit gemacht worden sind, eingegangen werden. Über die allgemeinen Gesichtspunkte für Schießmittel vgl. unter „Rauchschwache Schießmittel", S. 176 ff., über diejenigen für Sprengmittel unter „Brisante Sprengmittel", S. 216 ff.[4]).

---

[1]) Literatur: „Treatise on service explosives", London 1907; Chalon, „Les explosifs modernes", Paris 1911; Voigt, „Die Herstellung der Sprengstoffe", Halle 1913 u. 1914; Vennin u. Chesneau, „Les poudres et les explosifs", Paris u. Lüttich 1914; Stettbacher, „Die Schieß- und Sprengstoffe", Leipzig 1919.

[2]) Über die Eigenschaften, die Anforderungen und die Untersuchung der Rohstoffe vgl. Kast, „Anleitung usw.", Braunschweig 1909 und die demnächst erscheinende 2. Auflage dieses Werkes.

[3]) Vgl. u. a. Muspratts „Chemie usw."; Boley-Engler, „Handbuch der chemischen Technologie", Braunschweig, und die Werke über Technologie der Fette (Glycerin), der Cellulose (Baumwolle) und des Steinkohlenteers; sowie die Einzeldarstellungen über Sprengstoffe in Escales, „Die Explosivstoffe".

[4]) Über den Stand der Industrie im Jahre 1905, Statistik und Verwaltungsfragen vgl. die Berichte zum VI. intern. Congr. f. angew. Chem. in Rom 1906 von: Gody (Belgien), Barthélemy (Frankreich), Villanis (Italien), Hallager (Norwegen), Gey von Pittius (Niederlande), Zschokke (Schweiz). Über die in den Vereinigten Staaten von Amerika gebrauchten Sprengstoffe, ihre Statistik und Anwendung vgl. O'Hern, Smithsonian rep. 1914, S. 249. Über die Bezeichnung der in Großbritannien zugelassenen Sprengstoffe („authorised explosives") vgl. die jährliche Aufstellung in den Ann. rep. insp. explos.; in Belgien:

Produktion. Während sich die Produktion an Sprengstoffen bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts wegen der immerhin beschränkten Anwendung des Schwarzpulvers in bescheidenen Grenzen hielt, ist sie mit dem Aufkommen der brisanten Sprengmittel in den sechziger Jahren, mit der Einführung des rauchlosen Pulvers am Ende der achtziger Jahre, mit dem Aufschwung der chemischen Industrie und mit der Erweiterung der industriellen Verwertung am Ende des 19. Jahrhunderts (im Bergbau, in Steinbrüchen, im Tunnel-, Straßen- und Eisenbahnbau) und neuerdings auch mit der Zunahme des landwirtschaftlichen Bedarfs (zu Ausrodungen) usw. progressiv gestiegen. In der militärischen Verwendung hat schon der russisch-japanische und der Balkankrieg eine beträchtliche Steigerung der Verwendung von Sprengstoffen erkennen lassen, alle Erwartungen hat aber der Weltkrieg bei weitem übertroffen. Er hat die Produktion, die bereits in den letzten 10 Jahren infolge der unsicheren politischen Lage gestiegen war, in allen Ländern ins Hundert- und Mehrhundertfache gesteigert. Kennzeichnend ist für diese Steigerung die Entwickelung der Sprengstofferzeugung in den Vereinigten Staaten. Es betrug die Ausfuhr [1]):

Art	Mengen in kg			Werte in ℳ		
	1913/14	1914/15	1915/16	1913/14	1914/15	1915/16
Dynamit . .	6 561 000	3 498 500	9 119 500	6 665 400	3 880 800	16 354 800
Patronen . .	—	—	—	14 792 400	74 398 800	155 748 600
Schießpulver	448 600	3 486 400	96 535 000	1 037 400	21 386 400	728 691 200
Alle anderen Sprengstoffe	—	—	—	3 847 200	54 533 200	1 059 525 600
Zusammen .	—	—	—	26 342 400	176 199 200	1 961 765 400

Von anderer Seite [2]) werden folgende Zahlen angegeben:

	1913 [3]) ℳ	1914 ℳ	1915 ℳ	1916 ℳ
Dynamit	—	5 097 000	6 338 000	17 530 000
Patronen	—	27 762 000	106 714 000	231 440 000
Schießpulver	1 440 000	1 775 000	281 076 000	1 106 375 000
Andere Munition	2 600 000	8 260 000	399 550 000	1 650 075 000

Ann. mines Belg. **11**, 855 (1906). Über die Bezeichnung und allgemeine Zusammensetzung der in Deutschland zum Eisenbahnverkehr zugelassenen Sprengstoffe vgl. „Deutscher Eisenbahngütertarif", I. Teil, Abt. A vom 1. Januar 1912, Nachtrag VII, Berlin 1915. Über die Entwickelung der italienischen Sprengstoffindustrie vgl. Molinari u. Quartieri, „Notices sur les explosifs en Italie", Mailand 1913; der britischen Sprengstoffindustrie im Weltkriege, Journ. soc. chem. ind. **38**, 366 R. (1919).

[1]) Umgerechnet nach Chem.-Ztg. **41**, 191 (1917).

[2]) Chem.-Ztg. **41**, 549 (1917).

[3]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 207 (1916).

Im einzelnen [1]) betrug die Ausfuhr an Sprengstoffen und Pulver aus den Vereinigten Staaten

Im Monat	Sprengmittel ℳ	Pulver ℳ
September 1914	558 600	117 600
Januar 1915	4 057 200	134 400
Juli 1915	39 232 200	19 173 000
Dezember 1915	94 021 000	87 246 600

Demgegenüber war die Einfuhr [2]):

Art	Mengen in kg		Werte in ℳ	
	1913/14	1914/15	1913/14	1914/15
Schießpulver und Sprengstoffe aller Art	157 850	259 900	390 600	369 600
Zündmittel für Bergbau	—	—	568 600	315 000
Knallsätze für Bergbau	—	—	364 400	613 200
Kanonenschläge und Schwärmer . .	1 608 000	1 179 900	932 400	684 600
Patronen und -hülsen	—	—	592 200	120 200

Die Gesamtproduktion an Sprengstoffen in den Vereinigten Staaten [3]) betrug:

Im Jahre 1899 etwa 98 000 000 kg
1900 „ 113 400 000 „ [4])
1904 „ 164 000 000 „
1905 „ 186 520 000 „ [4])
1909 „ 212 000 000 „
1912 „ 222 000 000 „

Sie soll [5]) im Jahre 1915 „ 206 700 000 kg
1916 „ 227 000 000 „

im Werte von 2,9 Milliarden Mark betragen haben, während an anderer Stelle [6]) der Wert der Ausfuhr

im Jahre 1914 zu 28 224 000 ℳ
1915 „ 186 642 000 „
1916 „ 2 101 868 000 „

angegeben wird.

---

[1]) Vgl. Dyes, ebenda **13**, 158 (1918).
[2]) Umgerechnet nach Chem. Ind. **40**, 226 (1917).
[3]) Vgl. Munroe, VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., New York, **25**, 245 (1912); Fay, Bur. of mines, Techn. pap. **69** (1914).
[4]) Umgerechnet nach Proc. U. S. nav. inst. **35**, 715 (1907).
[5]) The engineer **124**, 163 (1917). Die Zahlen erscheinen mit Rücksicht auf den Kriegsbedarf sehr niedrig.
[6]) Victoire vom 23. Juni 1917.

Für die anderen Länder besteht keine gleich ausführliche Erzeugungsstatistik wie in den Vereinigten Staaten, man ist hier allein auf die Beurteilung nach der Ein- und Ausfuhr angewiesen.

Es betrug in Deutschland die Einfuhr an Sprengstoffen einschließlich gefüllter Waffenpatronen, Zündhütchen u. ä.:

Im Jahre 1908	480 000 kg	im	Werte	von	886 000 ℳ
1910	419 800 „	„	„	„	1 011 000 „
1912	432 100 „	„	„	„	1 079 000 „
1913	463 600 „	„	„	„	1 148 000 „
im ersten Halbjahr 1914	232 000 „	„	„	„	517 000 „

die Ausfuhr:

im Jahre 1908	8 613 900 kg	im	Werte	von	20 104 000 ℳ
1910	14 389 500 „	„	„	„	35 610 000 „
1912	18 315 000 „	„	„	„	61 111 000 „
1913	18 561 300 „	„	„	„	69 596 000 „
im ersten Halbjahr 1914	8 276 100 „	„	„	„	25 659 000 „

somit der Ausfuhrüberschuß:

im Jahre 1908	8 133 900 kg	im	Werte	von	19 218 000 ℳ
1910	1 396 970 „	„	„	„	34 599 000 „
1912	17 883 400 „	„	„	„	60 032 000 „
1913	18 097 700 „	„	„	„	68 448 000 „
im ersten Halbjahr 1914	8 044 100 „	„	„	„	25 142 000 „

Da im Jahre 1913 der Verbrauch an Bergwerkssprengstoffen in Deutschland etwa 50 000 t, der Verbrauch an militärischen Sprengstoffen (Nitroverbindungen und rauchschwache Pulver) etwa 6000 t betragen hat, muß die Produktion an Sprengstoffen (Ausfuhrüberschuß und Verbrauch) in Deutschland auf 74 000 t vor dem Kriege geschätzt werden.

An Pulver aller Art wurden im Jahre 1911 allein in den 32 Vereinigten Cöln-Rottweiler Pulverfabriken 5000 t hergestellt [1]).

Über die Produktionssteigerung während des Weltkrieges [2]) ist bekannt, daß in Großbritannien [3]) der Monatsdurchschnitt vom August—September 1914 bis Juli 1915 um das 3,5fache und von da an bis Juli 1916 um das 28fache, im ganzen also innerhalb von zwei Jahren um das 110fache gestiegen ist. Als Vergleich kann dabei dienen, daß im Jahre 1900/01 in den englischen Staatsfabriken für 7,5 Mill. Mark [4]) Spreng-

---

[1]) Seyfferth, in Ost, „Lehrbuch der chemischen Technologie“, Leipzig 1918, S. 211.

[2]) Über die deutsche Produktion an Sprengstoffen im Rheingebiet nach britischer Darstellung vgl. Chem. a. met. eng. vom 1. Sept. 1919.

[3]) The Times vom 26. Dezember 1916.

[4]) Army a. navy journ. 1902, Nr. 36.

stoffe (Pulver, Schießbaumwolle und Cordit) gefertigt wurden, was einer Menge von etwa 1,2 Mill. Kilogramm entsprechen mag [1]).

In Frankreich ist die Produktion vom 1. August 1914 bis 1. Februar 1916 in den Staatsfabriken um das 2,8 fache, in den anderen Fabriken um das 23,3 fache gestiegen [2]).

Von französischer Seite [3]) wird die Produktion in den verschiedenen Ländern folgendermaßen geschätzt:

	Vor dem Kriege t	1915 t	1916 t
Deutschland	60 000	360 000	540 000
Österreich-Ungarn	5 000	90 000	150 000
Belgien	1 000	?	?
Vereinigte Staaten	8 000	100 000	160 000
England	18 000	120 000	200 000
Frankreich	5 000	160 000	500 000
Italien	3 500	15 000	45 000
Rußland	6 000	60 000	100 000
Japan	4 000	50 000	90 000

Zu dieser Zusammenstellung muß bemerkt werden, daß die Werte von 1915 und 1916 für Deutschland um etwa 50 Proz. zu hoch, für die anderen Länder, insbesondere die Vereinigten Staaten (vgl. die obigen Zahlen) viel zu niedrig angegeben sind.

Von Will [4]) wurde die Weltproduktion an Sprengstoffen bereits im Jahre 1910 auf 300 000 bis 400 000 t geschätzt.

Rohstoffe.

Die Fabrikation der Rohstoffe ist bei Guttmann, „Die Industrie usw.“, S. 21 ff., behandelt worden. Ein näheres Eingehen auf die Rohstoffe erscheint daher im engen Rahmen dieses Werkes nicht erforderlich, es sollen nur einige allgemeine Gesichtspunkte berührt werden.

Die Industrie der Sprengstoffe ist im wesentlichen eine Industrie des Stickstoffs. Der Stickstoff bildet in Form der Nitrogruppe, $-N\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O}$, und

[1]) Über die Gesamtproduktion in Großbritannien während des Krieges vgl. Economist vom 16. August 1919, nach Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, III, 625 (1919).

[2]) L'éclair vom 13. April 1916.

[3]) Rev. d. produits chim. **20** vom 15. November 1917. Vgl. auch Times vom 6. Sept. 1919.

[4]) Zeitschr. d. österr. Ing.- u. Arch.-Ver. **62**, 783 (1910).

des Salpetersäurerestes, $-ON\langle^{O}_{O}$, den Träger für den zur Verbrennung des Wasser- und Kohlenstoffs usw. nötigen Sauerstoff[1]). Auch andere, weniger wichtige, Atomgruppierungen des Stickstoffs, wie die Diazogruppe, $-N=N-$, und die Azoimid-(Stickstoffwasserstoff-)Gruppe, $\begin{smallmatrix} N=N \\ \diagdown N \diagup \\ | \end{smallmatrix}$, die Gruppierung im Chlor- und Jodstickstoff, $N\langle$, und in der Knallsäure, $C{\equiv}N-O-$, kennzeichnen den Stickstoff als besonders geeignet für den Aufbau explosibler Moleküle.

Eine ähnliche, wenn auch viel geringere Rolle für die Konstitution der Sprengstoffe spielt das Chlor in Form der Chlor- und Überchlorsäure (siehe S. 345).

Labile Bindungen anderer Elemente[2]), wie die des Sauerstoffs im Ozon, $\begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ O - O \end{smallmatrix}$, oder die des Kohlenstoffs im Acetylen, $H-C{\equiv}C-H$, treten an Bedeutung für die praktische Sprengstoffchemie zurück[3]).

Mit dem Stickstoff werden naturgemäß auch seine Vor- und Nachteile in die Industrie und Chemie der Sprengstoffe hineingetragen. Jene bestehen in der leichten Zugänglichkeit in Form der Salpetersäure, diese in der Reaktionsträgheit bei gewöhnlicher Temperatur, welche zur Folge hat, daß der frei gewordene Stickstoff, da er sich nicht an der Reaktion beteiligt, mit erwärmt werden muß, was einem Temperatur- (siehe S. 85), Wärme- und Energieverlust gleichkommt[4]). — Die Grundlage der heutigen Sprengstoffindustrie ist somit die Salpetersäure.

Natronsalpeter. Als wichtigster Rohstoff ist im Laufe der Zeit der Natronsalpeter mehr und mehr in den Vordergrund getreten, weil aus ihm die Salpetersäure in einfachster Weise hergestellt werden kann. Über seine Gewinnung ist daher auch, zumal er auch in der Landwirtschaft in sehr großen Mengen gebraucht wird, eine reiche Literatur[5]) entstanden, auf die hier verwiesen wird. Als unmittelbarer Zusatz zu Sprengstoffen spielt der Natronsalpeter eine geringere, wenngleich nicht unwichtige Rolle.

---

1) Vgl. u. a. auch Buchner, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. **59**, 469 ff. (1915).

2) Vgl. van't Hoff, „Vorlesungen usw.“ III, Braunschweig 1903, S. 104.

3) Über den Versuch einer Systematik der Sprengstoffe nach ihrer Konstitution vgl. Moser, Österr. Chem.-Ztg. **20**, 193 ff. (1917).

4) Vgl. auch Stettbacher, Zeitschr. f. angew. Chem. **30**, I, 269 (1917); Schweiz. Chem.-Ztg. 1918, S. 22.

5) Diaz-Ossa, Bull. soc. ind. du nord de la France **40**, 359 (1912); VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., New York 1912, **2**, 187 (1913): Beck, Mining press **110**, 510 (1915); Lamb, Eng. min. journ. **99**, 811 (1915); Oesterreicher, Prometheus **26**, 273 (1915); Birkwood Hobsbaum u. Grigoni, Journ. soc. chem. ind. **36**, 52 (1917); Rousset, Rev. génér. chim. pure et appl. **18**, 95 u. 113 (1915); **19**, 16 (1916) (Herstellung auf biologischem Wege).

Die Erzeugung an Chilesalpeter [1]) und die Einfuhr nach den verschiedenen Ländern ist in nachstehender Tabelle VI eingetragen.

Tabelle VI.

Statistisches über Natronsalpeter.

Jahr	Erzeugung	Ausfuhr	Einfuhr nach			
	für Chile		Deutschland	Frankreich	Großbritannien	Ver. Staaten
	t	t	t	t	t	t
1900	1 350 000	—	480 000	—	—	—
1905	1 500 000	—	530 000	—	—	—
1910	2 300 000	—	720 000	—	—	—
1912	2 500 000	—	813 000	300—320 000 [3]) pro Jahr	—	—
			davon Verbrauch etwa			
1913	2 700 000	—			130 000 [5])	—
1914	2 670 000 [2])	2 000 000 [2])	750—780 000	297 000 [4])	—	550 000 [6])
1915	1 908 000	2 200 000	neben 35 000	254 000 [4])	etwa 240 000 [6])	800 000
1916	3 165 000	3 240 000	Norgesalpeter	540 000 [3])	„ 400 000	1 200 000
1917	—	—	—	—	—	1 555 839 [7])

Von den eingeführten Salpetermengen verbrauchte Deutschland vor dem Kriege etwa 20 Proz., also 150 000 bis 200 000 t in der chemischen Großindustrie, während in den anderen Ländern der entsprechende Betrag zu 10 bis 15 Proz. angenommen werden kann [8]). Nach Munroe [9]) wurden in den Vereinigten Staaten verbraucht:

	Gesamtindustrie	Sprengstoffindustrie
im Jahre 1900	165 498 t	80 306 t
„ „ 1905	231 104 „	120 662 „

Im Kriege kann man dagegen das umgekehrte Verhältnis, d. h. 10 bis 20 Proz., für den Verbrauch in der Landwirtschaft zugrunde legen, und man kann den Rest, da die übrige chemische Industrie zurücktritt, fast ganz für die Herstellung der Sprengstoffe in Anspruch nehmen.

---

[1]) Über die Verhältnisse bei Kalisalpeter für die Ver. Staaten vgl. Gale, Eng. min. journ. **107**, 385 (1919).

[2]) Hamburger Korresp., nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 118 (1917).

[3]) André, „L'exportateur français vom 11. Jan. 1917, p. 10; Économiste européen vom 24. August 1917.

[4]) Saillard, Bull. des halles et marchées vom 17. u. 18. Dezember 1917.

[5]) Economist vom 25. November 1916, p. 992.

[6]) Vgl. Dyes, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 135 (1918); Chem.-Ztg. **41**, 549 (1917).

[7]) Vgl. Dyes, Chem.-Ztg. **42**, 377 ff. (1918).

[8]) Chem.-Ztg. **37**, 225 (1913); Lemmermann, ebenda **40**, 385 (1916); Molinari, Ann. chim. appl. vom 31. Oktober 1917.

[9]) Proc. U. S. nav. inst. **35**, 715 (1909).

Der Preis [1]) des Natronsalpeters betrug

im Jahre 1900	. . . .	22 Fr. pro t
1907	. . . .	28 „ „ „
1911	. . . .	21 „ „ „
1916	. . . .	34 „ „ „
1917	. . . .	42 „ „ „

Salpetersäure. Die Beseitigung der Abhängigkeit, in der sich Europa [2]) und insbesondere Deutschland bei seiner entwickelten chemischen (Farben- und Sprengstoff-)Industrie von Chile, dem Haupterzeugungsland von Natronsalpeter befand, stellte von jeher ein wichtiges technisches Problem dar, dessen Lösung besonders für Kriegszeiten, wo nicht nur der Bedarf der Industrie, sondern auch derjenige der Landwirtschaft gedeckt werden mußte, immer dringender wurde. Die Stickstoffgewinnung [3]) aus einheimischen Rohstoffen hat daher in Deutschland in jüngster Zeit großen Umfang angenommen und ist schließlich unter dem Druck des Krieges zur Vollendung gebracht worden. Es ist in vollem Umfange schon im ersten Jahre des Weltkrieges gelungen, die synthetische Salpetersäure an Stelle der aus natürlichem Natronsalpeter gewonnenen zu setzen, und zwar war der gegebene Weg für Deutschland nicht etwa die Verbrennung von Stickstoff-Sauerstoffgemischen im elektrischen Lichtbogen, die wegen des erforderlichen großen Kraftbedarfs nur in ganz geringem Maße betrieben wurde, sondern die katalytische Oxydation von Ammoniak-Luftgemischen nach Kuhlmann-Ostwald [4]).

Das Ammoniak wurde dazu sowohl auf natürlichem Wege aus Kokereien und Gasanstalten, als auch auf synthetischem Wege nach dem Haber-, zum geringen Teil nach dem Frank-Caroschen Kalkstickstoffverfahren gewonnen.

Die Herstellung der konzentrierten Salpetersäure geschah anfangs ausschließlich auf dem Umwege über den Natronsalpeter, später unmittelbar durch „saure“ Konzentration der aus den Stickoxydgasen gewonnenen verdünnten Säure.

Über die Welterzeugung und den Verbrauch an den verschiedenen **Stickstoffverbindungen** in Frankreich und Deutschland macht Saillard (a. a. O.) folgende Angaben:

---

[1]) Sallior, La nature 1917, p. 30.

[2]) Statistik des intern. landwirtsch. Inst. in Rom.

[3]) Vgl. u. a. Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 525 ff. (1906); Kroczek, Österr. Chem.-Ztg. **15**, 226 ff. (1912); Kilburn Scott, Smithsonian rep. 1913, p. 359; Matignon, L'engrais **28**, 1414 ff. (1913); **29**, 19 (1914); Donath, Chem. Ind. **37**, 513 (1914); Montan. Rundsch. **8**, 187 ff. (1916); Hosmer, Journ. ind. eng. chem. **9**, 424 (1917) (Literatur 1912 bis 1916); Parsons, Journ. soc. chem. ind. **36**, 1081 (1917); Creighton, Journ. Frankl. inst. **187**, 377 (1919).

[4]) Vgl. u. a. Bosch, Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 368 (1918).

	Welterzeugung[1]) 1913		Verbrauch	
	als Rohstoff t	als Stickstoff t	Frankreich 1912 t	Deutschland 1913 t
Natriumnitrat .	2 739 500	424 622	312 000	750 000
Ammonsulfat .	1 610 000	322 000	90 000 davon 23 782 eingeführt	460 000
Kalknitrat . .	130 115	16 915	—	35 000
Kalkstickstoff .	297 450	59 490	—	30 000 bei 60 000 Erzeugung
Stickstoff nach Haber . . .	—	7 300	—	7 300

1917 sollen nach derselben Quelle in Norwegen rund 250 000 t Kalknitrat, in Deutschland rund 400 000 t Kalkstickstoff hergestellt worden sein.

Nach einer anderen Statistik[2]) betrug die Produktion

	in Frankreich		in Deutschland	
	1913 t	1918 t	1913 t	1918 t
an Salpetersäure	15 000	(50 000 monatliche Höchstmenge)	—	—
„ Kalkstickstoff	8 000	100 000	32 000	400 000
„ Ammonsulfat (synthetisch nach Haber) .	—	—	30 000	500 000

Schon Ende 1917 war in Deutschland die synthetische Erzeugung von Ammoniak bereits so weit fortgeschritten, daß ihre Menge die aus Kokereien gewonnene übertraf.

[1]) Statistik des intern. landwirtsch. Inst. in Rom.

[2]) L'ind. chim. **6**, No. 71 (1919).

A. Schwarzpulver und schwarzpulverähnliche Sprengmittel[1]).

Fabrikation und Anwendung[2]). In der Fabrikation des Schwarzpulvers hat sich in den letzten 30 Jahren, in denen es als militärisches Schießmittel durch das rauchschwache Pulver fast völlig verdrängt wurde, nichts geändert. Nur in wenigen Staaten wurde das braune, prismatische Pulver am Anfang des Weltkrieges noch verwendet, so in den Vereinigten Staaten[3]). Belgien verwendete im Jahre 1914 bei Festungsgeschützen ausschließlich Schwarzpulver und braunes Zylinderpulver. Für Gewehrpatronen wurde Schwarzpulver nicht nur in Belgien, sondern auch in Rußland im Kriege benützt.

Die schwarzpulverartigen Sprengmittel werden auch heute noch in großen Mengen verwendet, wo es darauf ankommt, eine weniger brisante und mehr schiebende, treibende Wirkung zu erzielen, also in weichem, geschichtetem Gestein (Salzlager, Schiefer, schlagwetterfreien Kohlengruben usw.). Wenn auch das eigentliche Schwarzpulver selbst hier noch verwendet wird, so ist es doch vielfach durch die ihm ähnlichen Ersatzmischungen verdrängt worden. In untergeordnetem Umfang wird es als (billiges) Jagdpulver[4]), als Scheibenpulver in Form des sogenannten Naßbrandes (s. unten), als „Beiladungspulver" zur Einleitung einer

---

[1]) Literatur: Upmann, „Das Schießpulver", Braunschweig 1874; Guttmann, „Die Industrie der Explosivstoffe", Braunschweig 1895; Reimer, Zeitschr. f. hist. Waffenk. **4**, 367 (1908); Escales, „Das Schwarzpulver und ähnliche Mischungen", Leipzig 1914; Deutsche Waffenztg. **16**, 97 ff. (1910); Barral, „Grand encyclopédie", Paris **27**, 467.

[2]) Vgl. unter Anm. 1, sowie Guttmann, „Zwanzig Jahre Fortschritte in Explosivstoffen", Berlin 1909, S. 4. Für Großbritannien vgl. „Treatise on service explosives", London 1907; für Frankreich Coralys, „Les explosifs", Paris 1892, p. 13; Courtois-Suffit, Mém. poudr. salp. **16**, 90 (1911/12); für Belgien Gody, „Matières explosives" Namur 1907, p. 102; für Vereinigte Staaten Weaver, „Notes on military explosives", New York 1912, p. 98.

[3]) Vgl. Intern. Rev. ü. d. ges. Armee u. Flotte **18**, 410 (1900); Rep. chief of ordn. 1903, p. 7 u. Veit, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **43**, 1096 (1912) (Ver. St.); Mem. de artill. 1912, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 479 (1912) (Spanien).

[4]) Vgl. Kugel u. Schrot **17**, 281 (1912).

besseren Entzündung der Ladungen von rauchschwachem Geschützpulver, als Zünderpulver [1]) und für Feuerwerkskörper gebraucht.

Da es bei der Verwendung als Sprengmittel gewöhnlich auf eine sehr gleichmäßige ballistische Verwertung nicht ankommt, ist nicht mehr die große Sorgfalt beim Zerkleinern und Mischen der Rohstoffe wie für Schießmittel erforderlich. Man ist daher bestrebt gewesen, die Herstellungskosten zu erniedrigen und den Fabrikationsgang möglichst zu vereinfachen. Aus diesem Grunde ist man von der Verarbeitung auf Kollermühlen mehr und mehr abgekommen und begnügt man sich wieder mit den alten Mengetrommeln. In vielen Fällen hat man sogar bei Herstellung der Ersatzsprengmittel das trockene Mischverfahren ganz verlassen und es durch das Verfahren der nassen Vermengung ersetzt, das den Vorzug größerer Gefahrlosigkeit hat.

Das Naßbrandpulver (s. S. 114) wird nach dem Körnen besonders abgerundet und poliert [2]).

Eine besondere Art des Körnens durch wechselseitiges Anfeuchten und Wälzen von Sprengstoffkörnern in pulverförmigem Sprengstoff unter Zuhilfenahme eines besonderen Apparates liegt einem Verfahren von Hoynes [3]) zugrunde.

Großer Wert wird heute auf ein hygienisch möglichst einwandfreies Fabrikationsverfahren gelegt, das sich bei der Schwarzpulverfabrikation besonders auf die Vermeidung der Staubbildung erstreckt [4]). Hier kann auch erwähnt werden, daß die Beobachtung von Weber [5]), nach der gewisse Explosionen in Pulverfabriken auf die Bildung des explosionsgefährlichen basischen Zinnoxydulnitrates in Berührung mit zinnhaltigen Maschinenteilen (Lötstellen) zurückzuführen seien, einer Nachprüfung durch die Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neubabelsberg [6]) nicht standgehalten hat. Es konnte bei dieser Prüfung eine Empfindlichkeit von Pulversätzen bei längerer Berührung mit Zinnfolie nicht nachgewiesen werden.

Produktion. Von den Schwarzpulverarten werden in sehr großen Mengen auch heute noch das Sprengpulver und namentlich seine

---

[1]) Über Pulver für „Satzringe" vgl. Dolleczek, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 145, 175 (1910).

[2]) Vgl. Guttmann, „Die Industrie usw.", S. 198; Deutsche Waffenztg. **16**, 110 (1910).

[3]) D. R.-P. Nr. 288113 (1914).

[4]) Vgl. Courtois-Suffit, a. a. O. Über „Anleitung zu Vorschriften über die Anlegung und den Betrieb von Schwarzpulverfabriken" in Preußen vgl. Min.-Bl. d. Hand. u. Gew.-Verw. **3**, 398 (1903). Über die hygienischen Vorrichtungen in den preußischen Staatsfabriken vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 27 (1908); Waff., Sprengst. u. Mun. **7**, 216 (1912); vgl. auch vorher über Gefahren bei der Fabrikation: Heinzerling, „Die Gefahren der chemischen Industrie", Halle 1887, **1**, 384.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **26**, 121 (1882).

[6]) Chem. Ind. **35**, 93 (1912).

billigen Abarten verwendet. Diese Sprengstoffe sind wegen ihrer schiebenden und deshalb wenig zertrümmernden Wirkung für weiches Gestein, Salzlager, Schiefer, schlagwetterfreie Kohlengruben usw. durch die brisanten Sprengmittel nicht ersetzbar. Dies kommt in den großen jährlich erzeugten Mengen zum Ausdruck. So wurden in den Privatfabriken der Vereinigten Staaten erzeugt[1]):

Im Jahre 1840	. . . .	4 072 t	
1890	. . . .	43 044 „	(einschließlich Sprengpulver)
1900	. . . .	56 546 „	„ „
1905	. . . .	97 766 „	„ „
1909	. . . .	111 738 „	„ „
1912	. . . .	104 434 „	„ „ [2])

also die Hälfte der Gesamtsprengstoffmenge (s. S. 104).

In Deutschland betrug der Verbrauch an schwarzpulverähnlichen Sprengmitteln im Jahre 1913 etwa 20 000 t.

Weiter betrug der Verbrauch an Schwarzpulver in Großbritannien[3]):

im Jahre 1909	. . . .	7 981 307 kg	= 58,5 Proz.,
1911	. . . .	7 856 500 „	= 55,3 „

der Gesamtsprengstoffmenge.

Daneben wurde noch an Bobbinite

im Jahre 1909	. . . . .	507 433 kg	= 13,2 Proz.,
1911	. . . . .	544 530 „	= 12,8 „

der Gesamtmenge der in Kohlengruben zugelassenen Sprengmittel und rund 3 Proz. der Gesamtsprengstoffmenge verbraucht. Das Bobbinite steht damit an erster Stelle unter diesen Sprengstoffen. In diesen Mengen ist die Ausfuhr nicht inbegriffen, die im Jahre 1906 etwa die Hälfte des Verbrauches im Lande selbst, nämlich 3 028 400 kg betrug[4]). Dabei ist nur das für Kohlengruben, Erzminen und Steinbrüche, nicht aber das für militärische Zwecke, für Eisenbahn- und Straßenbauten u. a. verwendete Schwarzpulver berücksichtigt.

Die Produktion in Frankreich betrug im Jahre 1905 an Sprengpulver 2 788 320 kg, an Jagdpulver 456 333 kg, zusammen also 3 244 653 kg.

Zusammensetzung. Ebensowenig wie in der Fabrikation sind in der Zusammensetzung des Pulvers wesentliche Änderungen vorgenommen worden. Auf die Beschaffenheit der Holzkohle legt man bei Sprengpulvern weniger Wert. Man verwendet in der Regel gewöhnliche

---

[1]) Munroe, Proc. U. S. Nav. Inst. **35**, 715 (1909) und Ber. d. Zensusamtes in Washington 1910; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 37 (1912).

[2]) Vgl. auch Fay, Bur. of Mines, Techn. pap. **69** (1914).

[3]) Ann. rep. insp. expl. **34**, 79 (1909); **37**, 82 (1911).

[4]) Ebenda **31**, 101 (1906).

Holzkohle, während für Schießzwecke (Jagdpulver), sowie für Zünderpulver immer noch die Faulbaumkohle bevorzugt wird. Vgl. auch S. 463.

Für Jagdzwecke hat sich besonders das sogenannte Naßbrandpulver eingebürgert, das aus runden, mattschwarzen Körnern (s. S. 112) besteht, die beim Verbrennen einen sehr hygroskopischen, zerfließlichen, aus der Waffe leicht entfernbaren Rückstand hinterlassen. Die nähere Zusammensetzung dieses Pulvers wird von den Fabriken geheim gehalten, es ist jedoch anzunehmen, daß sie nicht wesentlich von der üblichen abweicht, sondern daß das Verhalten des Pulvers auf physikalischen Ursachen beruht [1]).

Das deutsche Jagdpulver besteht in der Regel aus

75 Proz. Kalisalpeter,
10 „ Schwefel,
15 „ Faulbaumkohle.

Das in den verschiedenen Ländern [2]) verwendete Sprengpulver schwankt in seiner Zusammensetzung zwischen

60 bis 78 Proz. Kalisalpeter,
18,5 „ 10 „ Schwefel,
21,5 „ 12 „ Kohle.

Am gebräuchlichsten in Deutschland sind die Sorten mit

65 bis 76 Proz. Kalisalpeter,
15 „ 10 „ Schwefel,
20 „ 14 „ Kohle.

In den französischen Staatsfabriken [3]) werden folgende Schwarzpulversorten gefertigt:

	Starkes Pulver (poudre forte)		Gewöhnliches Pulver (p. ordinaire) (rund oder eckig)	Schwaches Pulver (p. lente) (rund oder eckig)
	rund oder eckig	MC		
Kalisalpeter	75	75	62	52
Schwefel	10	12,5	20	30
Kohle	15	12,5	18	18

„MC“ hat die Zusammensetzung des alten französischen Kriegspulvers „poudre à canon“.

[1]) Über die in Deutschland verwendeten Sorten vgl. Zeitschr. d. deutsch. Vers.-Anst. f. Handfeuerw. (Kugel u. Schrot) **19**, 300 (1914).

[2]) Über die Bezeichnung und Zusammensetzung der britischen Schwarzpulversorten vgl. „Treatise usw.“, p. 36; der französischen: Neumann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 449 (1910); der amerikanischen: Weaver, a. a. O.

[3]) Journ. offic. vom 31. Okt. 1910; vgl. auch über die früheren Sorten: Pouteaux, „La poudre sans fumée et les poudres anciennes“, Paris 1893, p. 37; „Manuel à l'usage des sousofficiers chargés des manupulations des munitions et artifices dans l'artillerie à pied etc.“, Paris 1912, p. 25.

Auch „pulvérin“, ein ungekörnter Pulversatz (Mehlpulver) von der Zusammensetzung des Typ „MC“ ist als Sprengpulver im Gebrauch [1]).

In Rußland befanden sich noch im Jahre 1918 in den Beständen der Marine verschiedene Schwarzpulversorten, und zwar

	Feinkörniges Pulver	Grobkörniges Würfelpulver von 10 mm Kantenlänge	Prismatisches (sechskantiges) Pulver von 25 mm Höhe
Kalisalpeter	76	75,5	75,5
Schwefel	7,5	8,5	8,5
Kohle	16,5	16	16

Als Treibladung für Wurfminen wurde dort ein Pulver aus

74 Proz. Kalisalpeter,
10 „ Schwefel,
15 „ Kohle

verwendet und an anderer Stelle ein würfelförmiges Sprengpulver (10 × 10 × 12 mm) für Granaten aus

73 Proz. Kalisalpeter,
5 „ Schwefel,
22 „ Kohle,

während Belgien im Kriege (1914) noch das braune, prismatische Zylinderpulver aus

51,8 Proz. Kalisalpeter,
9,4 „ Schwefel,
38,8 „ Rotkohle

benutzte.

In den Vereinigten Staaten wird an Stelle des Kalisalpeters fast ausschließlich der Natronsalpeter verwendet, da dieses Land im Bezug von Kalisalzen auf Deutschland angewiesen ist und man dort großen Wert auf die Billigkeit des Sprengstoffs deshalb legt, weil viele Hand- und Erdarbeiten, z. B. in landwirtschaftlichen Betrieben, bei den teueren Arbeitslöhnen durch Sprengverfahren ersetzt sind.

Das amerikanische Sprengpulver besteht aus

73 Proz. Natronsalpeter,
11 „ Schwefel,
16 „ Kohle.

Es nähert sich damit schon den „schwarzpulverähnlichen“ Sprengmitteln, die billigere Kohlensorten und gewisse abschwächende Zusätze enthalten. Von diesen Sprengmitteln sind die bekanntesten, heute am

[1]) Mém. poudr. salp. **3**, *29 (1890); **16**, 74 (1911/12).

meisten, besonders in Salzbergwerken[1]) benützten der Sprengsalpeter und das Petroklastit.

Der Sprengsalpeter[2]) besteht aus

75 Proz. Natronsalpeter,
10 „ Schwefel,
15 „ Holzkohle,

wobei man auch den Natronsalpeter teilweise (bis zu etwa 20 Proz.) durch Kalisalpeter, die Holzkohle teilweise oder ganz durch Braunkohle, auch Steinkohle ersetzt. Der Ersatz des Natronsalpeters geschieht besonders bei den Sorten, die komprimiert, nicht gekörnt werden. Die komprimierten zylindrischen Körper sind mit einer Nut zum Aufreihen auf die Zündschnur und zur besseren Übertragung der Flamme versehen.

Petroklastit und Haloklastit[3]) ist aus

69 Proz. Natronsalpeter,
5 „ Kalisalpeter,
10 „ Schwefel,
15 „ Steinkohlenpech,
1 „ Kaliumbichromat

zusammengesetzt.

Zum Sprengen der „Caliche" (salpeterhaltiger Erdschichten) benützt man in Chile ein Sprengpulver, das aus Natronsalpeter, Schwefel und feingemahlener Steinkohle besteht[4]).

Das früher als Treibmittel[5]) gebrauchte Amidpulver[6]) (englisch „Chilworth special powder") besteht aus

40 bis 48,5 Proz. Kalisalpeter,
38 „ 38,5 „ Ammonsalpeter,
22 „ 13 „ Kohle;

ähnlich zusammengesetzt waren die in Großbritannien (vor 1912) zugelassenen Sprengstoffe Aphosit und Virit[7]):

	Aphosit	Virit
Ammonnitrat	58—62	35—40
Kaliumnitrat	28—31	33—38
Schwefel	2—3	4—5
Holzkohle	3,5—4,5	10,5—12,5
Ammoniumoxalat . . .	—	9—12
Holzmehl	3,5—4,5	—

[1]) Über Wirtschaftlichkeit vgl. Deutschl. industr. Fortschr. 1909, S. 3 u. 19.

[2]) Vgl. auch Nobel, Brit. Pat. 226 (1879); Wagn. Jahresber. **26**, 372 (1880).

[3]) D. R.-P. Nr. 95 793 (1896); Wagn. Jahresber. **43**, 477 (1897).

[4]) Oesterreicher, Prometheus **26**, 274 (1915); vgl. auch Langbein, Dingl. polyt. Journ. **232**, 461 (1879).

[5]) Vgl. Noble, „Artillerie and explosives", London 1906, p. 424.

[6]) Gäns, D. R.-P. Nr. 37 631 (1885); Brit. Pat. 14 412 (1885).

[7]) Explosives in coal mines order vom 17. Dez. 1906.

Mit diesem Sprengmittel ist das belgische Densit IV [1]) verwandt, das

45,5 Proz. Kalisalpeter,
18 „ Ammonsalpeter,
19 „ Trinitrotoluol,
17,5 „ Salmiak

enthält.

Diese Ammonnitrat enthaltenden Sprengmittel bilden jedoch, ebenso wie die französischen Sprengpulver [2]) „Typ N“ (s. S. 335):

	Typ N	
	No. 2	No. 3 [3])
Natronsalpeter	80	58
Ammonsalpeter	—	15
Mononitronaphthalin . .	20	—
Trinitronaphthalin . . .	—	27

und das früher (s. S. 337) verwendete Sprengpulver „Typ C, No. 2“ aus:

75 Proz. Natronsalpeter,
25 „ Ammontrinitrokresylat,

bereits den Übergang zu den brisanten Sprengstoffen, da sie detonationsfähige Stoffe enthalten und demgemäß auch mit Sprengkapseln gezündet werden.

Viel gebraucht (s. oben) wird in England das Bobbinite [4]), der einzige schlagwettersichere Schwarzpulversprengstoff. Die zwei verwendeten Sorten bestehen aus:

	1. Sorte	2. Sorte
Kaliumnitrat	62—65	63—66
Holzkohle	17—19,5	18,5—20,5
Schwefel	1,5—2,5	1,5—2,5
Ammonsulfat } Kupfersulfat }	13—17	—
(davon nicht mehr als 11 Proz. Ammonsulfat)		
Reis- oder Maisstärke	—	7—9
Paraffin	—	2,5—3,5

---

[1]) Vgl. Watteyne u. Stassart, VII. intern. Congr. f. angew. Chemie, London 1909, Sect. IIIb, p. 119.

[2]) Vgl. auch Roos, Franz. Pat. 151 344 (1901).

[3]) Über die sprengtechnischen Eigenschaften vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **16**, 1 (1911/12).

[4]) Explosives in coal mines order vom 1. Sept. 1913, p. 32.

Ältere, auch heute noch verwendete Sprengstoffe sind das in Ungarn[1]) gebrauchte Haloxilin[2]) aus

75 Proz. Kalisalpeter,
15 „ Sägemehl,
8,3 „ Holzkohle,
1,7 „ Ferricyankalium

und das jetzt in Deutschland fabrizierte Cahücit [das frühere „Carboazotine“ oder englische „Safety blasting powder[3])] aus

70	bis 48	Proz.	Kalisalpeter,
8	„ 12	„	Schwefelblumen,
8	„ 8	„	Ruß,
13	„ 29,75	„	Holzmehl,
1	„ 2,25	„	Eisensulfat,

das besonders in zylindrischen, an beiden Enden als Kugelkalotten ausgebildeten Körpern hergestellt wird[4]).

Auch das Präposit[5]), ein Schwarzpulver mit etwa 18 Proz. Schwefel, das an Stelle von Holzkohle einen Zusatz von 5 Proz. Pferdedungstaub („Hipposit“) enthält, mag hier erwähnt sein.

Das neuerdings hergestellte weiße, vollständig wasserlösliche Raschit[6]) lehnt sich gleichfalls an ältere Mischungen[7]) an. Seine Zusammensetzung ist:

65 Proz. Natronsalpeter,
35 „ kresolsulfosaures Natrium.

Nach einem anderen Vorschlag von Raschig[8]) soll als Kohlenstoffträger der Trockenrückstand der Sulfitzellstoffablauge, das sogenannte Zellpech, verwendet werden. Die Sprengstoffe sollen aus

68 Proz. Natronsalpeter, 32 „ Zellpech } oder aus { 70 Proz. Kalisalpeter, 30 „ Zellpech

bestehen.

---

1) Waff., Sprengst. u. Mun. **12**, 111 (1912).
2) Gebr. Fehleisen, Brit. Pat. 1341 (1866); Wagn. Jahresber. **12**, 235 (1866); **13**, 244 (1867).
3) De Soulage u. Cahüc, Bull. soc. chim. [2] **23**, 571 (1875); vgl. auch Martinsen, D. R.-P. Nr. 7679 (1879).
4) D. R.-G.-M. 177618, Kl. 78 (1902).
5) D. R.-P. Nr. 231598 (1907); Eberle, Brit. Pat. 15195 (1908); Amer. Pat. 910365 (1909); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 394 (1911); **9**, 55 (1914); vgl. auch vorher Füllöp u. Lackovic, Franz. Pat. 267590 (1897); Brit. Pat. 13822 (1897); Belg. Pat. 3248 (1900).
6) Vgl. Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 1194 (1912); Die Umschau **16**, 539 (1912).
7) Vgl. Schwarz, Dingl. polyt Journ. **226**, 512 (1877); Seidler, D. R.-P. Nr. 78679 (1893).
8) Brit. Pat. 29696 (1912).

Außerdem wird das Zellpech auch von Lersch[1]) als Bindemittel zur Herstellung von Preßkörpern aus schwarzpulver- und sprengsalpeterähnlichen Gemischen verwendet.

Ein Schwarzpulver mit einem geringen Nitroglycerinzusatz ist das amerikanische Judson powder[2]), das aus

64 Proz. Natronsalpeter,
16 „ Schwefel,
15 „ Cannelkohle,
5 „ Nitroglycerin

besteht.

Alle diese Sprengstoffe kommen meist in der Form größerer unregelmäßiger Körner oder auch zum Zwecke der bequemeren Handhabung und zum Schutz gegen Feuchtigkeitsaufnahme in gepreßten zylindrischen und sphärischen Körpern in den Handel. Sie besitzen meist eine Durchbohrung oder eine seitliche Aussparung zur Aufnahme der Zündschnur und sind manchmal äußerlich paraffiniert. Das Sprengpulver ist meist poliert und hat die Form kleinerer Kieselsteine[3]).

Die Bestandteile werden gewöhnlich mittels Kugeltrommeln gepulvert und gemischt, durch Pressen oder auf Kollergängen gedichtet, also ähnlich wie Schwarzpulver behandelt. Manchmal wird die Masse nach Zusatz von Wasser in feuchtem Zustande mit oder ohne Erwärmung durchgeknetet und dann getrocknet[4]).

Das von Raschig[5]) für die Herstellung des Raschits empfohlene Verfahren besteht darin, daß man die in Wasser gelösten Bestandteile auf sich drehende, hoch erhitzte Walzen laufen läßt, wodurch zur Vermeidung einer Entmischung beim Trocknen ein sehr schnelles Eindampfen zur Trockne erzielt wird. Die getrocknete Masse wird ständig von den Walzen mit Messern abgeschabt und kann dann gepreßt werden.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 296 245 (1912).

[2]) D. R.-P. Nr. 6064 (1878).

[3]) Über die Form des amerikanischen Sprengpulvers vgl. die Abbildungen bei Munroe u. Hall, „A primer on explosives etc.“, Bur. of mines, Bull. **17**, 17 u. 18 (1911).

[4]) Vgl. u. a. Pichler u. Fels, D. R.-P. Nr. 25 833 (1883); Dingl. polyt. Journ. **252**, 153 (1884); Beneké, D. R.-P. Nr. 129 284 (1899).

[5]) D. R.-P. Nr. 257 319 (1911).

B. Rauchschwache Pulver und brisante Sprengmittel.

I. Grundstoffe.

1. Cellulosenitrate („Nitrocellulose“)[1] (Chemische Formel s. S. 148).

Allgemeines.

Die Hauptfortschritte in der Herstellung der für Sprengstoffe verwendbaren Einwirkungsprodukte der Salpeterschwefelsäure auf Cellulose, der Cellulosenitrate, oder, wie sie auch heute noch chemisch unrichtig genannt werden, der „Nitrocellulosen“, seit ihrer Erfindung durch Schönbein im Jahre 1846 bestehen in der Ermittelung des geeignetsten Nitrierverfahrens durch v. Lenk (1863), in der Möglichkeit der Herstellung eines genügend stabilen Produktes durch die von Abel (1865) bewirkte Einführung des Mahlprozesses im Holländer, in der gleichfalls von Abel zuerst vorgeschlagenen Verwendung von Baumwollabfällen[2]) und schließlich in der Erkenntnis der Verwendbarkeit von Holzcellulose an Stelle der wertvollen langfaserigen Baumwolle. Die genannten Herstellungsverfahren bilden auch heute noch die Grundlage der Nitrocellulosefabrikation. Die Verwendbarkeit des Holzzellstoffs ist durch eingehende Versuche des Militärversuchsamts[3]), die bis auf das Jahr 1894 zurückgehen, erwiesen worden. Zu größter Bedeutung ist der Zellstoff als Rohstoff für Pulver aber erst im Weltkriege gelangt.

Nachdem man außerdem gelernt hatte, den Reinheitszustand mit genügender Sicherheit jederzeit beurteilen zu können, ist die Fabrikation und Handhabung der Nitrocellulose und der daraus hergestellten Sprengstoffe zu einer gefahrlosen Operation geworden. Die früher vorgekommenen Explosionen, die fast in allen Ländern ein Verbot der Herstellung

---

[1]) Literatur: Wisser, „Modern guncotton, its manufacture, properties and analysis“, New York 1886; Escales, „Die Schießbaumwolle“, Leipzig 1905; Worden, „Nitrocellulose-Industry“, London 1911; Häussermann, „Die Nitrocellulosen“, Braunschweig 1914.

[2]) Über die Vorzüge des Abelschen Verfahrens im einzelnen vgl. „Treatise etc.“, p. 58.

[3]) Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **1**, 12 (1894); **2**, 12 u. 30 (1895).

herbeigeführt hatten, gehören zu den Seltenheiten und treten nur da auf, wo man gezwungen ist, die Nitrocellulose in trockenen Zustand überzuführen.

Die in der Technik noch übliche Unterscheidung zwischen in Äther-Alkohol unlöslicher, hoch nitrierter Schießbaumwolle — kurz „Schießwolle“ (in Frankreich „CP_1“, coton-poudre) genannt — mit über 12 Proz. Stickstoffgehalt, und der darin löslichen, niedrig nitrierten Kollodiumwolle (in Frankreich „CP_2“) mit 10 bis 12 Proz. Stickstoffgehalt ist wissenschaftlich ebensowenig haltbar, wie die Bezeichnung Nitrocellulose, da es auch hoch nitrierte lösliche Cellulosenitrate gibt.

Auch in der Fabrikation bestehen zwischen beiden keine grundsätzlichen Unterschiede (s. S. 127 ff.).

Die Fabrikation der Cellulosenitrate hat sowohl in der Form von Schießbaumwolle, als auch in der Form von Kollodiumwolle einen immer größeren Umfang angenommen. Die erstere befriedigt ausschließlich die militärischen Bedürfnisse der einzelnen Länder bei der Herstellung der rauchschwachen Pulver; die letztere deckt neben ihrer Verwendung zur Herstellung von Nitroglycerinpulver zum größten Teil den Bedarf der Ziviltechnik, die sehr große Mengen davon zur Fabrikation von Celluloid, Films, künstlicher Seide und Lack verbraucht. Die verschiedenen Arten der Kollodiumwolle bezeichnet man auch als „technische Wollen“.

Rohstoffe.

Der Hauptrohstoff der Cellulosenitrate, die Baumwolle kommt fast ausschließlich in der Form von gereinigten, entfetteten und gebleichten [1]) Rohbaumwollabfällen [Linters und Schalenfasern [2])] oder von Baumwollspinnereiabfällen zur Anwendung. Auch reiner Holzzellstoff [3]) ist, wie erwähnt, ein brauchbares Rohmaterial; er wird meist in der Form von gerissenem Kreppapier verwendet [4]). Ferner hat man auf Lumpen als Rohstoff zurückgegriffen, nachdem man sie einem besonderen Reinigungsverfahren unterzogen hatte [5]). Für Celluloid ver-

---

[1]) Über ein kombiniertes Verfahren der Entfettung und Bleiche vgl. Röhrig, D. R.-P. Nr. 289 155 (1914).

[2]) Bericht des Handelsministeriums in Washington (Journ. of commerce vom 20. März 1917); Schrimpff, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 233 (1919).

[3]) D. R.-P. Nr. 60 233 (1890); 69 807 (1892); Nettlefold, Chem. news **55**, 306 (1887); Nitzelnadel, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 257 (1912); Klemm, Wochenschr. f. Papierfabr. **43**, 3488 (1912); Tedesco, ebenda, S. 474; Schonlau, Schweiz. Pat. 60 909 (1912) (Zellstoffwatte); Schwalbe u. Schrimpff, Zeitschr. f. angew. Chem. **27**, I, 662 (1914); Schrimpff, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 185 ff. (1919); Schwarz, Österr. Chem.-Ztg. [2] **22**, 49 ff. u. 89 (1919) (Verwendung in Österreich).

[4]) Über Reißmaschinen vgl. u. a. D. R.-P. Nr. 298 550 (1916) u. 301 399 (1917).

[5]) Vgl. u. a. Umbach, D. R.-P. Nr. 297 758 (1916).

wendet man die Baumwolle in Papierform[1]). Bei geringeren Anforderungen an das Erzeugnis (Sprengmittel und gewisse Jagdpulver) dienen auch andere Pflanzenfasern in ungereinigtem Zustande sowie Holz als Rohstoff[2]).

Vorbereitung (Trocknen). Von dem ursprünglichen Feuchtigkeitsgehalt von 5 bis 8 Proz. wird die Baumwolle oder der Zellstoff auf den für die Nitrierung erforderlichen Betrag von 1 bis 2 Proz. durch 8- bis 10 stündiges Erhitzen in Trockenkammern, die auf 90 bis 100° angeheizt sind, herabgedrückt. Es geschieht dies unter Zuhilfenahme von durchlochten Einsatzkörben oder Horden.

Die Trockenapparate werden nach verschiedenen Systemen gefertigt.

Fig. 11 zeigt eine „Kastentrockenmaschine" der Firma Friedrich Haas in Lennep. Sie besteht aus einer Anzahl von nebeneinander liegenden Trockenkammern, in die die Horden durch Schiebetüren eingesetzt werden, und ebenso vielen Heizkammern, die beide so angeordnet sind, daß die von einem kräftigen Ventilator angesaugte Luft abwechselnd eine Heiz-, dann eine Trockenkammer, dann wieder eine Heizkammer usw. durchströmt, bis sie sämtliche Kammern passiert hat. Im Innern der Heizkammern befinden sich die Heizelemente zum Erwärmen der Luft. Sie werden von Frisch- oder Abdampfleitungsröhren gespeist. Oben an dem Apparat sind die Luftzuführungsleitungen und Klappen zum Umstellen der Luftzirkulation angebracht. Jede Kammer ist mit einem Thermometer versehen. Die Kammern werden der Reihe nach beschickt und in der gleichen Reihenfolge entleert. Die Luft wird so geleitet, daß sie die Horden von unten nach oben durchströmt und daß stets die Kammer mit dem feuchtesten Stoff von der heißesten Luft durchstrichen wird. Durch Einstellen der Klappe an der frisch beschickten Kammer regeln sich alle anderen Klappen selbsttätig und unabhängig von der Aufmerksamkeit des Arbeiters.

Anders konstruiert sind die sog. „Hordentrockenmaschinen" der Firma Benno Schilde in Hersfeld. Der Stoff befindet sich in Horden, die mit Siebböden versehen sind. Die Horden liegen im Apparat unmittelbar aufeinander und schließen sich dicht an die vier Seitenwände an, so daß ein seitliches Ausweichen der Trockenluft aus-

---

[1]) Über Herstellung von beständigem Nitrierpapier vgl. Budde, Papierzeitung **41**, 894 (1916).

[2]) Über Stroh als Rohstoff vgl. Langfrey, Brit. Pat. 3119 (1878); Dolliak, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **13**, Not. 278 (1882); Hengst, Brit. Pat. 13656 (1888); über Jute: Mülhäuser, Dingl. polyt. Journ. **283**, 88, 136 (1892); Cross u. Bevan, Journ. soc. chem. ind. **11**, 203 (1892); über Flachs u. a. Pflanzenfasern: Carneiro, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 103 (1909); Schewelin, Chem.-Ztg. **35**, 365 (1911); Hart, Brit. Pat. 18606 (1910); über Steinnußcellulose: D. R.-P. Nr. 36061 (1885); über Posidoniafaser: Smart u. Pecover, Journ. soc. chem. ind. **37**, 300 (1918).

geschlossen ist. Die Konstruktion des Apparates beruht auf dem Gegenstromprinzip, derart, daß die durch einen Kalorifer erhitzte Luft mittels eines Ventilators von unten nach oben durch die Horden hindurch-

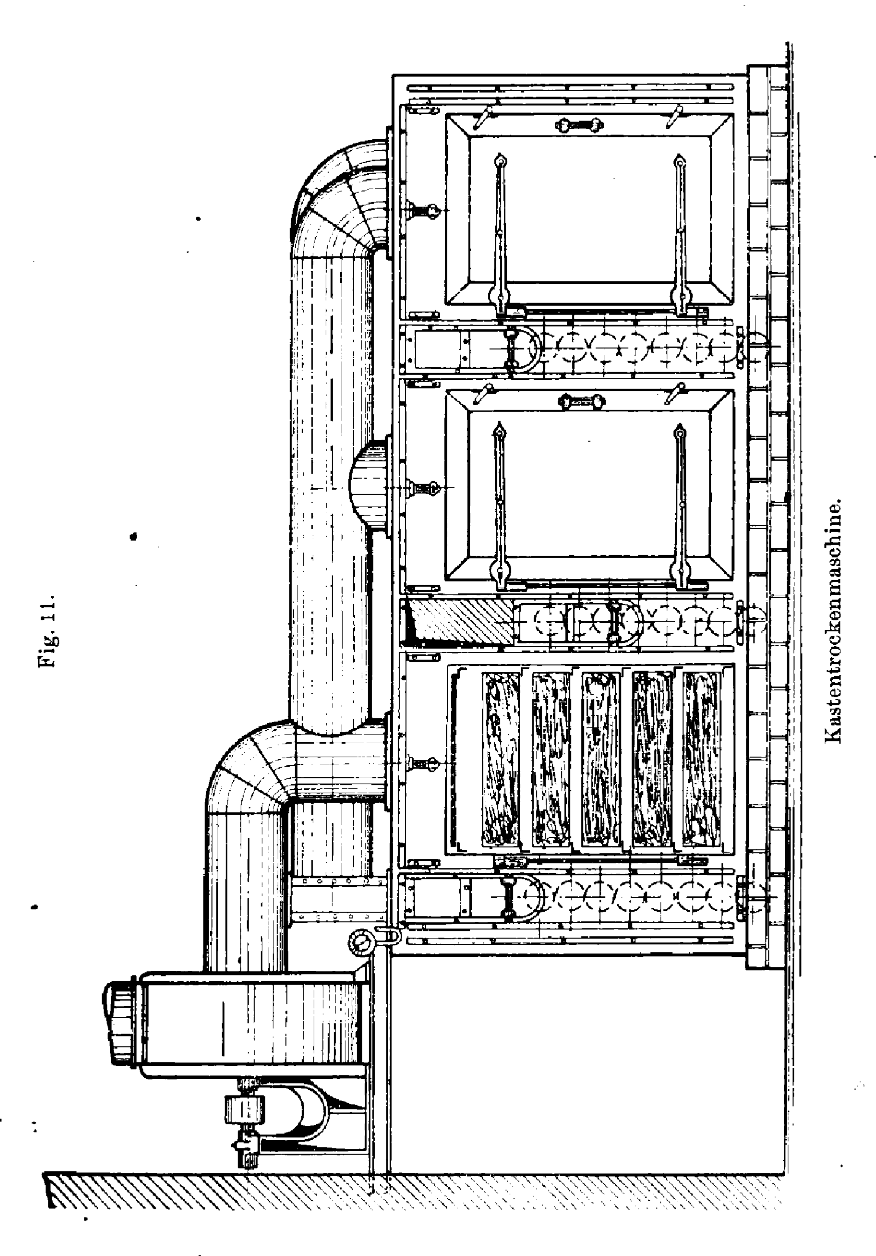


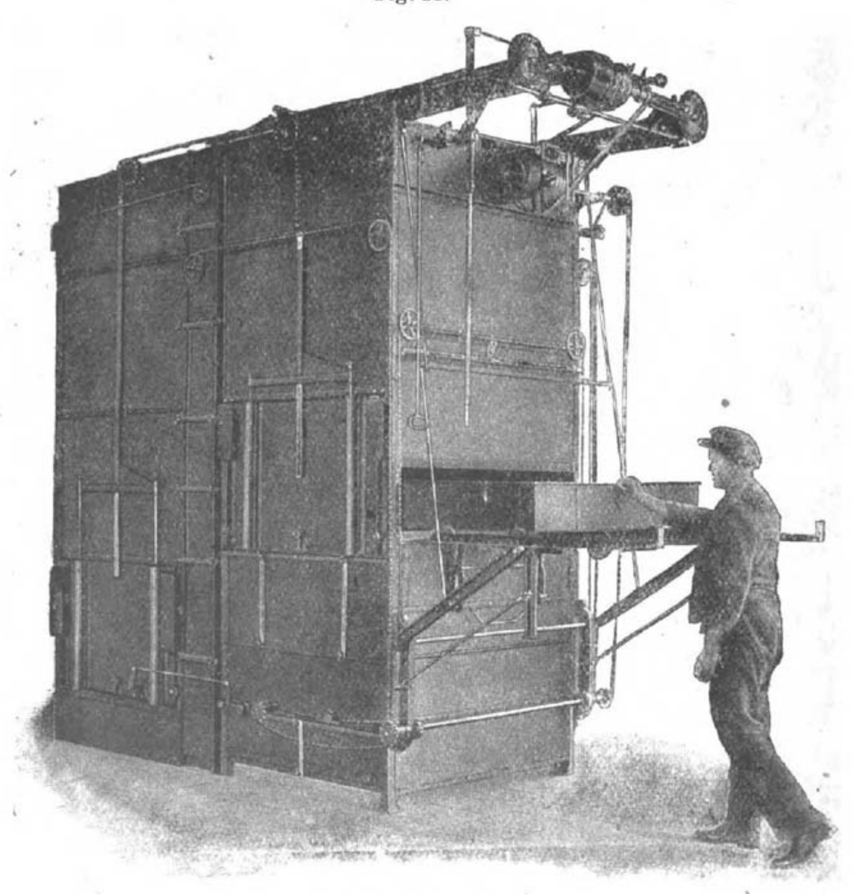
Fig. 11. Kastentrockenmaschine.

gedrückt wird, während diese von oben nach unten dem Luftstrom entgegenwandern. Die Bewegung der Horden innerhalb und außerhalb des Apparates geschieht selbsttätig, so daß menschliche Arbeitskräfte

nur zum Füllen und Entleeren notwendig sind. Die getrocknete Cellulose wird unten aus dem Apparat herausgezogen, dann wird frische Cellulose aufgelegt, die Horde in einem Fahrstuhl in die Höhe gewunden und oben wieder in den Apparat eingeschoben.

Fig. 12 und 13 zeigen eine andere Konstruktion, die eine ausgiebigere Trocknung bewirkt, den „Triotrockner, System Schilde“:

Fig. 12.

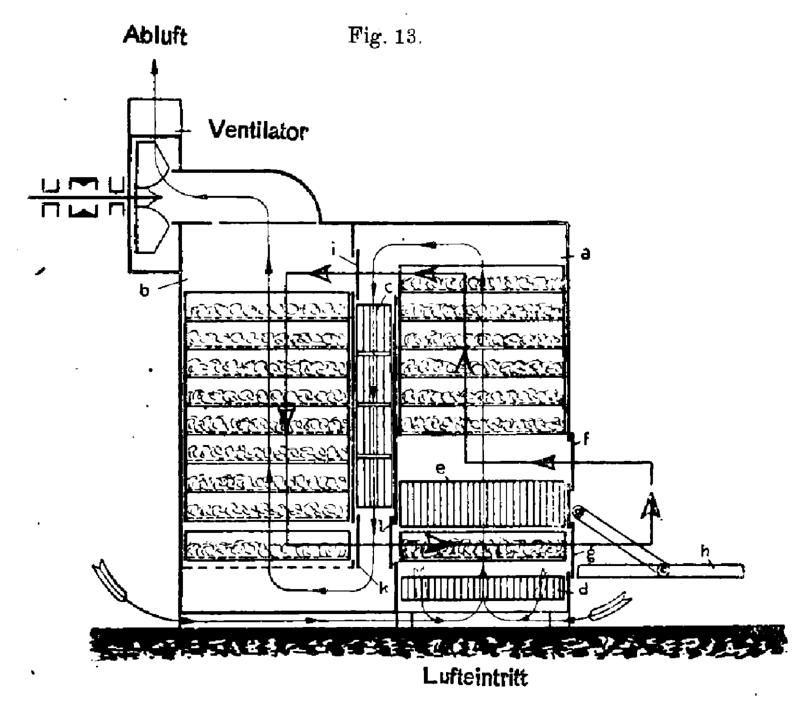


Triotrockner, Ansicht.

Durch die nebeneinander angeordneten Trockenschächte *a* und *b* wandern die Horden teils in senkrechter, teils in wagerechter Richtung entsprechend der stärker gezeichneten Pfeillinie. Sie fahren durch die Tür *g* aus dem Schacht *a* heraus auf die Hubvorrichtung *h*, wo sie entleert und von neuem beladen werden. *f*, *g*, *i*, *k* und *l* sind Türklappen; *c*, *d* und *e* stellen die Heizflächen dar. Der Gang des Luftstromes wird durch die schwach gezeichnete Pfeillinie angegeben.

Eine noch bedeutend größere Leistung erzielt man mit den „Siebbandtrocknern“ derselben Firma, welche die Figuren 14 und 15 in äußerer Ansicht zeigen. Die Leistung kann je nach der Größe des Apparats auf das Mehrfache der Hordentrockenmaschine gesteigert werden, wobei auch der größte Apparat nicht mehr Bedienung als diese beansprucht. Der Apparat arbeitet ununterbrochen und besteht aus über Rollen geführten, etagenförmig in einem Kasten angeordneten Siebbänden, die jeweils einander entgegengeführt werden. Das Trockengut wird mit einem Elevator auf das oberste Siebband aufgeschüttet, fällt an dessen Ende auf das darunter befindliche, wandert darauf in

Fig. 13.



Triotrockner, Längsschnitt.

entgegengesetzter Richtung weiter usf. und wird vom untersten Siebband aus dem Apparat herausgeschafft. Das Trockengut wird somit bei jedem Wechsel des Siebbands umgeschichtet, wodurch eine sehr intensive Trocknung erzielt wird.

Der Siebbandkanaltrockner in Fig. 14 besitzt 2 Bänder, der in Fig. 15 abgebildete Siebbandetagentrockner 7 oder 9 Bänder in zwei Kanälen übereinander.

Da in der Trockenapparatur häufig Brände infolge von Selbstentzündung auftreten, empfiehlt es sich, sie mit Dampfbrausen auszustatten die eine schnelle Ablöschung ermöglichen.

Fig. 14.

Siebbandkanaltrockner.

Fig. 15.

Siebbandetagentrockner.

Fabrikation[1]).

Nitriersäure. Die zum Nitrieren verwendete „Mischsäure“ ist je nach dem zu erzielenden Produkt von wechselnder Zusammensetzung. Das v. Lenksche Säuregemisch[2]) für Schießbaumwolle bestand aus

1 Gew.-Tl. Salpetersäure (93 bis 95 Proz. Monohydrat, spez. Gew. 1,50),
3 Gew.-Tln. Schwefelsäure (97 „ 98 „ „ „ „ 1,84),

was einem Verhältnis von etwa

23,5 HNO_3,
73 H_2SO_4 und
3,5 H_2O

entspricht; man verwendet jetzt jedoch meist eine Mischsäure mit etwas weniger (67 bis 67,5 Proz.) Schwefelsäure und 9 bis 10,5 Proz. Wassergehalt, und zwar nimmt man auf 1 Tl. Baumwolle 50 bis 60 Tle. Mischsäure in Deutschland, 176 Tle. Mischsäure nach dem alten englischen, und 30 Tle. nach dem neuen englischen (Verdrängungs-)Verfahren (siehe S. 133 ff.), während Frankreich in der Säuremenge etwa die Mitte hält.

Der voluminöse Holzzellstoff bedarf größerer Säuremengen als die Baumwolle, man wendet ihn daher auch in Mischung mit dieser oder in besonderer Form, als gepreßte Pappe usw. an[3]).

Für Kollodiumwollen gebraucht man schwächere Säuren, in der Regel aus

1 Tl. 75 proz. Salpetersäure,
1 „ 96 „ Schwefelsäure,

entsprechend einem Verhältnis von

37,5 Proz. HNO_3,
48 „ H_2SO_4,
14,5 „ H_2O.

Dieses ursprünglich für Dynamitkollodiumwolle angegebene Verhältnis[4]) wird heute aber nicht mehr streng eingehalten, da man erkannt

---

[1]) Literatur: Abel, Phil. trans. roy. soc. **156**, 273 (1866); Chem. news **24**, 141 (1871); Fisher, Journ. roy. u. serv. inst. **14**, 419 (1870); Guinot, Mém. poudr. salp. **4**, 23 (1891). Fabrikation in Frankreich: Nathan, Journ. soc. chem. ind. **28**, 177 (1909); Stadelmann, Chem. a. met. eng. **13**, 361 (1915); Schrimpff: Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 434 (1919). Über Gefahren und Vorsichtsmaßnahmen vgl. Heinzerling, „Die Gefahren der chemischen Industrie“, Halle 1887, Bd. 1, S. 431; über hygienische Einrichtungen, Piest, Soc. Techn. **10**, 129 der Mitt. d. Inst. f. Gewerbehyg., Frankfurt 1901.

[2]) Vgl. Dessen, Brit. assoc. rep. **33**, 27; Abel, ebenda, p. 8, nach Chem. Centr. 1864, S. 906 und Journ. soc. arts **11**, 715 (1863); Pelouze u. Maurey, Compt. rend. **59**, 367 (1864); Révy, Amer. Pat. 50 082 u. 50 083 (1865); Scient. amer. **11**, 18 (1864); Dingl. polyt. Journ. **178**, 145 (1865).

[3]) Vgl. u. a. D. R.-P. Nr. 300 069 u. 300 844 (1915).

[4]) D. R.-P. Nr. 4829 (1878).

hat, daß es außer auf die genaue Säurezusammensetzung auch noch auf andere Faktoren, wie Beschaffenheit der Baumwolle[1]), Verhältnis der Baumwollmenge zur Nitriersäure und Nitriertemperatur ankommt[2]) (vgl. Guttmann, „Industrie usw.“, S. 499). Man nimmt heute meist ein Säureverhältnis von etwa

24 Proz. HNO_3,
60 „ H_2SO_4,
16 „ H_2O.

Auch durch Einwirkung von reiner Salpetersäure (ohne Schwefelsäure) erhält man, je nach der Stärke der Säuren, verschieden hoch nitrierte Cellulosen[3]).

Das Produkt läßt sich im übrigen durch Änderung der Verhältnisse von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser und durch Änderung der Nitrierdauer und Nitriertemperatur in weiten Grenzen abändern[4]). Man geht dabei auch heute noch von rein empirischen Gesichtspunkten aus, da man noch nicht gelernt hat, den Gleichgewichtsvorgang, der sich beim Nitrieren abspielt, vollkommen zu beherrschen.

Die Nitriersäure[5]) wird von den Fabriken häufig in der Form von Mischsäure in Kesselwaggons bezogen. Einzelne Fabriken stellen die

---

[1]) Vgl. Namias, Mon. scient. [5] **8**, I (1918).

[2]) Vgl. Blomen, Journ. amer. chem. soc. **17**, 411 (1895).

[3]) Vgl. Häussermann, Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 1761 (1910); **26**, I, 456 (1913); ferner bezüglich kürzerer Einwirkung Lipschütz, „Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung der Salpetersäure auf Baumwollcellulose“, Dissert., Zürich 1913.

[4]) Vgl. Vieille, Mém. poudr. salp. **2**, 212 (1884/89); Bull. soc. chim. [2] **39**, 527 (1883); Compt. rend. **95**, 132 (1882); de Chardonnet, vgl. Bruneau, Mém. poudr. salp. **3**, 58 (1890) (für Kunstseide); Bruley, ebenda **8**, 111 (1895/96); Lunge, Weintraub, Bebie, Suter u. Klaye, Zeitschr. f. angew. Chem. **12**, 441, 467 (1899); **14**, 483, 507, 537, 561 (1901); **19**, 2051 (1906); Lunge, Journ. amer. chem. soc. **23**, 527 (1901); Kisniemski, Mém. poudr. salp. **10**, 64 (1899/1900); Rassow u. v. Bongé, Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 731 (1908); Saposchnikow, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 543 (1906); **3**, 201 (1908); **4**, 441, 462 (1909); VII. intern. Congr. f. angew. Chem., London 1909, Sect. IIIb, p. 38 (1910); Chandelon, Bull. soc. chim. Belg. **28**, 13 (1914); Kunststoffe **4**, 4 ff. (1914) (Nitrocellulose f. Kollodium). Über das französische Nitrierverfahren im Vergleich zu anderen vgl. Buisson, „Le problème des poudres“, p. 23 u. p. 80; über die Wirkung der Schwefelsäure vgl. Cross, Bevan und Jenks, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2496 (1901); Kullgren, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 146 (1908). Über die „praktische Berechnung der Nitrierbäder“ vgl. Clément et Rivière, Le caoutchouc et la guttapercha **6**, 2779, 3185, 3269 (1909); **9**, 6244 (1912); Monit. scient. [5] **3**, 73 (1913); vgl. dazu auch Häussermann, „Die Nitrocellulosen“, Braunschweig 1914, S. 17; Fowler, Journ. soc. chem. ind. **38**, 34 (1919) (Diagramme).

[5]) Über die physikalischen Eigenschaften der Salpeter-Schwefelsäuregemische vgl. Saposchnikoff, Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 697 (1904); **51**, 609 (1905); **53**, 225 (1905) und Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **35** (1903); **36** (1904) u. **37** (1905).

Salpetersäure und mitunter auch die Schwefelsäure selbst her, andere beziehen beide Säuren getrennt.

Die Säure, namentlich aber das Oleum, werden in temperierten Räumen gelagert, um ein Entmischen und Gefrieren zu verhindern.

Die nach der Nitrierung zurückbleibende Abgangssäure enthält einen Mehrgehalt an Wasser und einen Mindergehalt an Salpetersäure. Sie wird auf ihre Zusammensetzung genau untersucht. Dann wird die fehlende Salpetersäure durch Zusatz frischer Säure ersetzt und der Wassergehalt mit Oleum auf seinen ursprünglichen Betrag zurückgebracht [1]). Dies wird mehrmals wiederholt, bis die Nitriersäure durch anorganische Salze und organische Bestandteile (Schießwollteilchen usw.) so stark verunreinigt ist, daß eine weitere Verwendung nicht mehr ratsam erscheint. In diesem Zustande wird sie dann gewöhnlich zur Gewinnung der nitrosen Gase denitriert [2]) oder zur Zersetzung des Natronsalpeters bei der Salpetersäureherstellung gebraucht [3]).

Nitrierverfahren. Während man früher ausschließlich in Tontöpfen und einfachen eisernen Gefäßen [4]) nitrierte und dann die überschüssige Säure in Zentrifugen abschleuderte, nimmt man heute auch die Nitrierung in den von der Firma Selwig & Lange in Braunschweig zuerst [5]) eingeführten „Nitrierzentrifugen" vor. Die Nitrierzentrifuge dient zunächst in ruhendem Zustande als Nitriergefäß. Nach vollendeter Nitrierung wird sie in Gang gesetzt und die Säure abgeschleudert.

Die Apparate haben eine verschiedene Größe, und zwar nimmt man gewöhnlich für Schießwolle wegen der heftigen Ausbrennungen, die zuweilen vorkommen, solche von kleinerem Inhalt. Die kleineren Zentrifugen haben einen Fassungsraum von 6,5 bis 8 kg Baumwolle, die größeren fassen von 10 bis 12 kg, neuerdings auch von 20 kg und

---

1) Vgl. Patterson, V. intern. Congr. f. angew. Chem., Berlin 1903, **2**, 474 (1904); Clément u. Rivière, a. a. O.; Schwarz, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 288, 313 (1913); Lopez u. Swanson, Chem. a. met. eng. **19**, 816 (1918); Djeinem, Le caoutchouc et la guttapercha **16**, 9768 (1919). Patente: Schüpphaus, Amer. Pat. 526 752 (1894); Brit. Pat. 18 683 (1894); D. R.-P. Nr. 180 587 (1906) (Auffrischung durch Elektrolyse). Über andere Verfahren vgl. Schall, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 57 (1917).

2) Vgl. Allary, Bull. soc. chim. [2] **47**, 102 (1886); Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem., S. 133 (1894); Guttmann, ebenda, S. 456 (1895); **20**, 264 (1907) und Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.", S. 37; Razous, Ind. chimique **5**, 102 ff. (1919). Patente: de Chardomet, D. R.-P. Nr. 56 655 (1890); Schweiz. Pat. Nr. 2123 (1890); Brit. Pat. 5376 (1890) (Austreiben durch allmähliche Erhitzung); Vender, Franz. Pat. 405 819 (1909) (Austreiben mit den Gasen der Luftstickstoffverbrennung).

3) Vgl. für Frankreich: Maissin et Guinot, Mém. poudr. salp. **7**, 101 (1894).

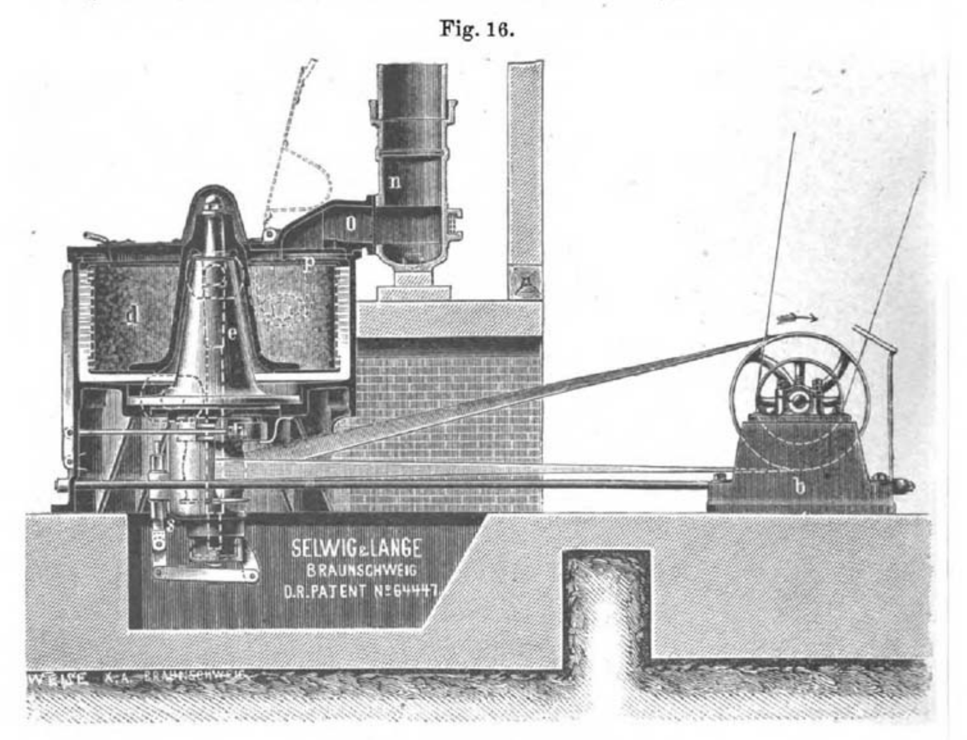
4) Über neuere Vorschläge der Nitrierung in beweglichen Töpfen, in den Vereinigten Staaten vgl. D. R.-P. Nr. 239 163 (1910); Amer. Pat. 979 560 (1910); Franz. Pat. 453 588 (1913).

5) D. R.-P. Nr. 64 447 (1891).

sogar von 26 kg Baumwolle. Die ersten haben bei zwölf Füllungen eine tägliche Leistung von etwa 125 kg, die mittleren bei elf Füllungen von etwa 185 kg, die größten bei zehn Füllungen von 320 bis 335 kg Nitrocellulose. Die Celluloidkollodiumwolle wird häufig noch in Tontöpfen nitriert. Doch verwendet man neuerdings auch Zentrifugen.

Die übliche Einrichtung der Nitrierzentrifugen ist in Fig. 16 u. 17 abgebildet; eine neuere Form mit Säurezirkulation[1]), bei der die Zentri-

Fig. 16.



Nitrierzentrifuge, Längsschnitt.

fuge schon während des Nitrierens in langsamen Gang gesetzt wird, zeigt Fig. 18[2]).

Die Nitrierzentrifuge ist eine Zentrifuge mit unterem (neuerdings Wasser-)Antrieb und fest gelagerter Spindel, deren Trommel *d*, sowie das sie umgebende, unten geschlossene, äußere Gehäuse durch Öffnen des Hahns *i* mit Säure angefüllt werden kann. Zum Ablassen der Säure nach dem Nitrieren ist das Gehäuse mit einem weiten Ablaßhahn *h* versehen. Die während des Nitrierens und Schleuderns auftretenden Säuredämpfe werden mittels kräftig wirkender Exhaustoren abgesaugt.

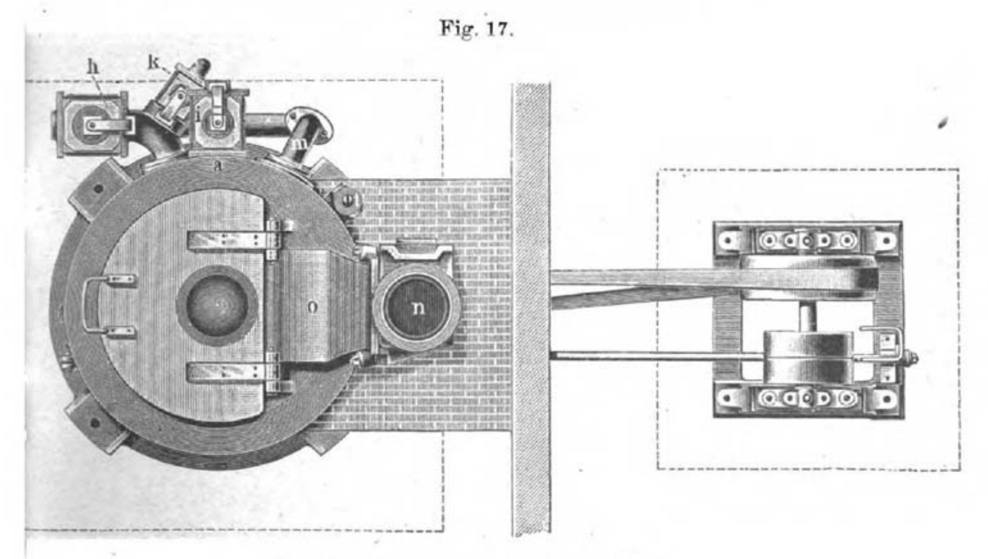
---

[1]) D. R.-P. Nr. 168 852 (1905); Franz. Pat. 342 502 (1904); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 398 (1907); Chem.-Ztg. **31**, 641 (1907).

[2]) Über Zentrifugen mit selbsttätiger Füllung und Entleerung vgl. D. R.-P. Nr. 298 479 (1917).

Das Gehäuse ist zu diesem Zweck durch einen Deckel mit weitem Saugstutzen *o* geschlossen, an den sich ein mittels zweier Klappschrauben befestigter und mit einem Absperrschieber, sowie einem Ablaßhahn für kondensierte Säure versehener Steinzeugtopf *n* anschließt. Je zwei bis drei Nitrierzentrifugen sind durch weite Steinzeugrohre, die in die Töpfe *n* einmünden, mit einem Exhaustor verbunden. Der Gehäusedeckel *a* besitzt zum Ein- und Austragen des Nitriergutes eine mit einer Aluminiumklappe *p* versehene Arbeitsöffnung.

Fig. 17.



Nitrierzentrifuge, Ansicht von oben.

Die Apparate sind im übrigen durch weitgehende Anwendung von Aluminiummetallteilen und -geräten und von Tonzeug an Stelle von solchen aus Blei und Eisen sehr verbessert worden. Bei der Herstellung der „technischen“ und „Lackwollen“, bei der auf die Erzielung eines farblosen Erzeugnisses besonderer Wert gelegt wird, werden überhaupt Eisenteile möglichst ausgeschlossen. Man wendet daher für diese Zwecke Zentrifugen an, deren Drehtrommel aus Ton besteht, während der Mantel mit Fliesen ausgekleidet ist. Das Tonzeug dient insbesondere auch als Material für die Exhaustoren[1]) zum Absaugen der Säuredämpfe aus den Nitrierapparaten und Arbeitsräumen. Die Anwendung der Tonexhaustoren hat eine beträchtliche Vervollkommnung des Fabrikationsverfahrens in hygienischer Hinsicht mit sich gebracht.

Eine praktische Einrichtung, die sich an jeder Zentrifuge anbringen läßt, ist die selbsttätige Tauchvorrichtung von Wolfshohl[2]), eine schräg

---

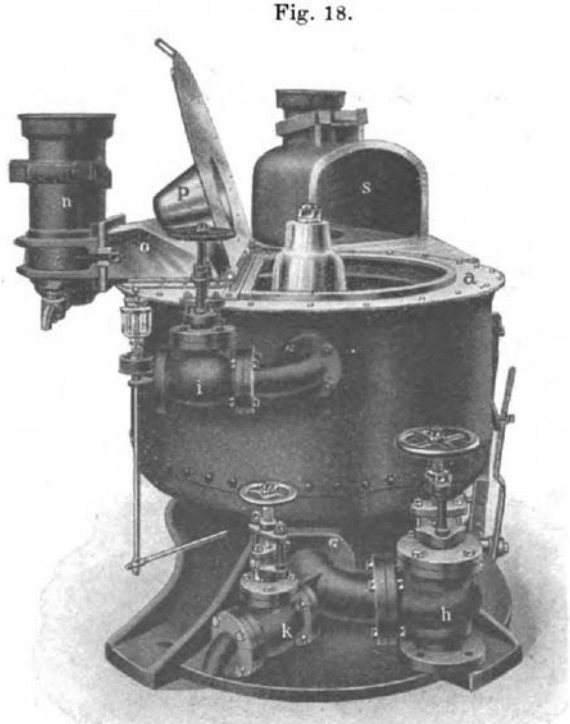
[1]) Vgl. Plath, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 145 ff. (1906).

[2]) D. R.-P. Nr. 172 371 (1905).

gestellte, an einem Halter befestigte Blechscheibe, durch welche die Baumwolle beim Drehen der Zentrifuge in die Säure hineingedrückt wird.

Die namentlich im Sommer bei höherer Temperatur und Einwirkung von Wasser öfters beobachtete Selbstzersetzung der abgeschleuderten Nitrocellulose unter Ausstoßen roter Dämpfe (Abrauchen, Zentrifugenbrände) können durch sorgfältiges Arbeiten und Anwendung reiner

Fig. 18.



Nitrierzentrifuge neuerer Konstruktion mit Säurezirkulation.

Rohstoffe fast ganz vermieden werden. Auswaschen mit abgekühlter Abfallsäure soll die Erscheinung ausschließen [1]).

Ein Nachteil der Nitrierzentrifugen ist zweifellos, daß der verhältnismäßig teuere Apparat zunächst als einfacher Nitriertopf verwendet wird; man hat daher, namentlich in den größeren Privatbetrieben, das Topf- und Zentrifugenverfahren verschiedentlich kombiniert, indem man fahrbare und kippbare, zum Teil mit mechanischem Rührwerk versehene Töpfe neben oder über einfachen Schleuderzentrifugen anwendet. Manche der Verfahren werden von den Fabriken geheimgehalten.

---

[1]) Franz. Pat. 455 011 (1913).

Andere Vorschläge beruhen auf der Anwendung des Vakuums [1]) oder des Gegenstromprinzips [2]). Auch ist ein Verfahren (für Celluloid) im Gebrauch, bei dem die Cellulose in Form eines Papierbandes durch die Säure geführt wird.

Ferner ist empfohlen worden, die Salpetersäure in Form von Dämpfen [3]) einwirken zu lassen. Ein weiteres Verfahren, bei dem Salpeter- und Schwefelsäure getrennt [4]) angewendet werden, hat gleichfalls keine Aufnahme gefunden. Ebensowenig ist ein Verfahren von Dufay [5]), der als Nitriersäure eine Mischung von Salpetersäureanhydrid und Salpetersäure benutzt, praktisch erprobt worden. Das gleiche gilt für das Verfahren [6]), die Wasserentziehung mit Phosphorsäure statt Schwefelsäure zu bewirken.

Größere Ausbreitung hat sich dagegen das von J. M. und W. T. Thomson [7]) erfundene Verdrängungsverfahren, das seit 1905 in England (Waltham Abbey) eingeführt ist, verschafft. Die Cellulose wird nach diesem Verfahren in flachen Tonpfannen nitriert; dann wird die Säure durch Überschichten mit Wasser verdrängt [8]). Es wird also im Nitrierapparat gleich die erste Waschung vorgenommen. Der Apparat (s. Fig. 19 bis 21) besteht aus mehreren (2 oder 4) zu einem System vereinigten kreisrunden Tonpfannen *h* von etwa 102 cm innerem Durchmesser und 25 cm Höhe. Die Pfannen besitzen einen schwach konisch geneigten Boden, der in der Mitte einen Abfluß *a* von etwa 2 cm Weite hat und mit dem Rohr *c* verbunden ist. Sie ruhen auf einem 60 cm hohen Tonzylinder *b*. Die Öffnung im Boden ist mit einer kleinen (*f*), der konische Teil mit einer großen (*g*) durchlochten Platte abgedeckt. In das Rohr mündet auch (bei *c'*] das Säureablaufrohr *d* und das Säurezuflußrohr *d'*. Beide Rohrleitungen sind durch Tonhähne verschließbar. *e* ist ein Einstellkasten zur Regelung des Säureablaufs. Die Röhren *d''* und *d'''* mit den Hähnen *e'* und *e''* führen zur Denitrier- und Wiederbelebungsanlage. Die Pfannen werden

---

[1]) D. R.-P. Nr. 74 736 (1893); D. R.-P. Nr. 269 246 (1912); Franz. Pat. 445 833 (1912).

[2]) Vgl. Crepelle-Fontaine, D. R.-P. Nr. 239 163 (1910); Dreger, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 325 (1913); vgl. auch ebenda, S. 379, 419.

[3]) A. Voigt, D. R.-P. Nr. 249 272 (1907); D. R.-P. Nr. 269 246 (1912).

[4]) A. Voigt, Brit. Pat. 5126 (1904).

[5]) Chem. news **106**, 211 (1912).

[6]) Hofmann u. Josephy, D. R.-P. Nr. 292 543 (1915).

[7]) Vgl. Lunge, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 2 (1906); Brit. Pat. 8278 (1903); D. R.-P. Nr. 172 499 (1904); Arms a. explos. **14**, 77 (1906); „Treatise etc.", p. 74; Mitt. Nr. 58 d. deutsch. Ton- u. Steinzeugwerke, A.-G., Berlin-Charlottenburg, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 399 (1908); Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.", S. 44; Nathan, Journ. soc. chem. ind. **28**, 177 (1909); Chem. news **99**, 137 (1909); ferner: Le génie civil **49**, 152 (1906).

[8]) Über ein abgeändertes Verdrängungsverfahren vgl. D. R.-P. Nr. 307 120 (1917).

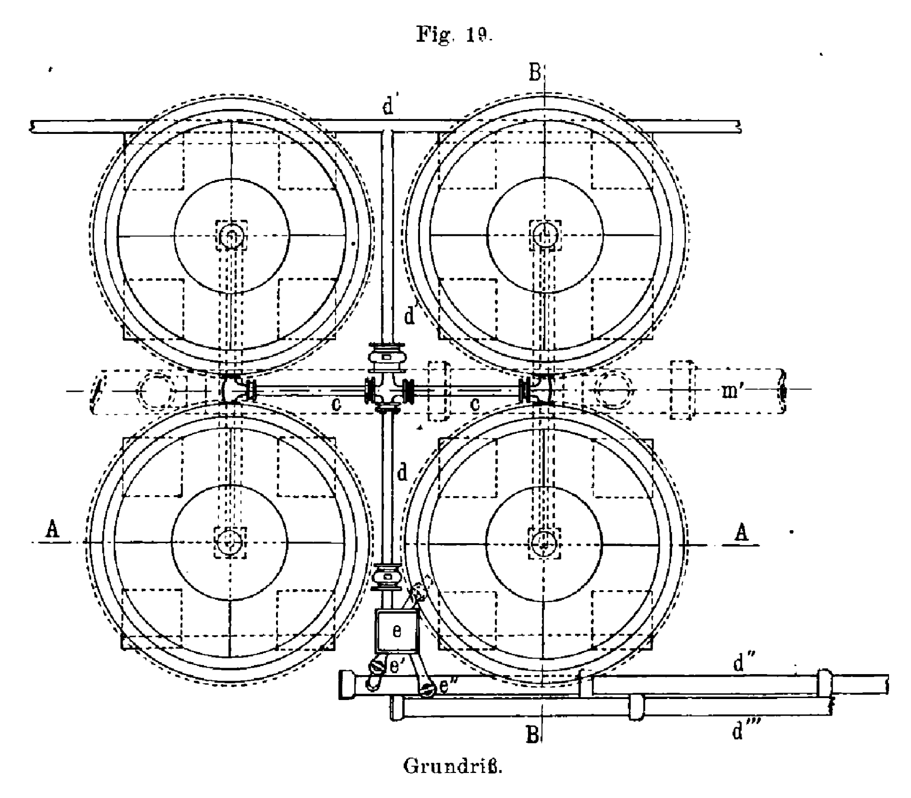
während des Einbringens der Cellulose mit einer seitlich offenen Aluminiumhaube *l*, an die ein Abzugsrohr *l'*, *m*, *m'* für die Säuredämpfe angeschlossen werden kann, bedeckt.

Die Nitrierung wird folgendermaßen vorgenommen:

Man läßt die 10 bis 15° warme Nitriersäure, die zur Herstellung von Schießbaumwolle für eine Nitrierung aus 272 kg einer Mischung von

70,5 Proz. H_2SO_4, 21 Proz. HNO_3, 8,5 Proz. H_2O

Fig. 19.



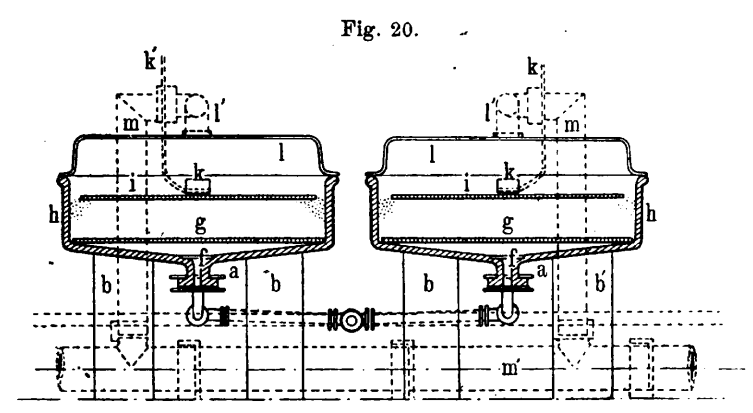
Grundriß.

Verdrängungsnitrierapparat nach Thomson.

besteht (und von der 45 kg im konischen Teil der Pfanne unausgenutzt bleiben), bis auf wenige Zentimeter unterhalb des Randes der Pfanne hochsteigen. Dann wird die wie üblich vorbereitete Baumwolle (9 kg) eingebracht, nach dem Untertauchen mit einer durchlochten, aus mehreren Segmenten zusammengesetzten Platte *i* bedeckt und so $2^1/_2$ Stunden untergetaucht gehalten. Nach dem Einbringen der Charge bringt man auf die Deckplatte eine dünne Schicht von 5 bis 10° warmem Wasser auf, welche die Säuredämpfe vollständig zurückhält, so daß die Aluminiumhaube entfernt und anderweitig benutzt werden kann. Nach der zweieinhalbstündigen Einwirkung der Säure öffnet man den Abflußhahn

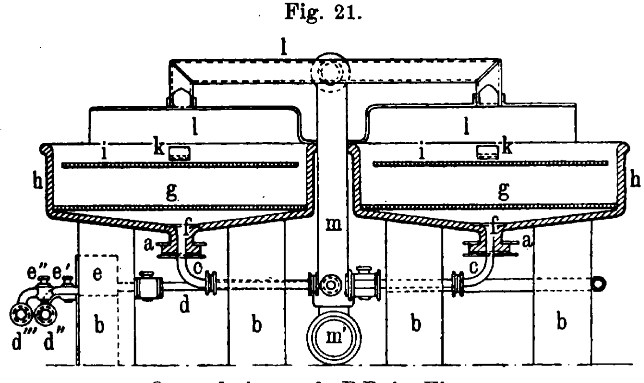
so weit, daß ungefähr 7,7 kg Säure innerhalb einer Minute abfließen können. In gleichem Maße läßt man von oben Wasser zufließen, so daß die Säure allmählich durch Wasser verdrängt wird. Den ersten Säureanteil (etwa 70 Proz.) läßt man in den Vorratsbehälter fließen, wo er wieder aufgefrischt wird; der zweite, schwächere Anteil kommt in die Denitrier- und Konzentrationsanlage, die letzten sehr verdünnten Anteile werden entfernt[1]).

Fig. 20.



Querschnitt nach AA in Fig. 19.

Fig. 21.



Querschnitt nach BB in Fig. 19.

Verdrängungsnitrierapparat nach Thomson.

Die Konzentration ist für Säuren von 1,10 spez. Gew. noch lohnend.

Das Waschen wird bis zum Verschwinden jeder Säurereaktion fortgesetzt, so daß der ganze Prozeß sieben bis acht Stunden in Anspruch nimmt.

Die Leistung soll pro System und Woche 1000 kg Schießwolle von 13 Proz. Stickstoffgehalt betragen.

---

[1]) Über einen Apparat zum getrennten Auffangen von starker und schwacher Abgangssäure vgl. Sutton, Chem. trade journ. **64**, 387 (1919).

Der Hauptvorteil des Verdrängungsverfahrens soll nach den verschiedenen Angaben [1]) in dem geringen Nitriersäureverlust (14 Proz. vom Gewicht der erzielten Nitrocellulose gegenüber 100 bis 150 Proz. bei dem Zentrifugierverfahren) bestehen. Nach Delpy [2]) beträgt jedoch dieser Verlust in Wirklichkeit das Doppelte des Verlustes beim alten Verfahren.

Auch die anderen für das Thomsonsche Verfahren gegenüber dem Zentrifugenverfahren angeführten Vorteile werden von mancher Seite bestritten. Sie treffen wohl auch besonders für die zu Cordit verwendete Schießwolle zu [3]). Zweifellos ist es weniger anpassungsfähig, als das gewöhnliche Topf- und das Zentrifugenverfahren. Auch sind die Verarbeitung der schwächeren Säuren in einer besonderen Anlage und die nötige genaue Kontrolle des Zeitpunktes, in dem die schwächere Säure anfängt, abzufließen, als Nachteile anzusehen.

Ein weiterer Nachteil soll darin bestehen, daß in der Berührungszone des Verdrängungswassers mit der Nitriersäure eine Temperaturerhöhung eintritt, die eine Veränderung der Eigenschaften der Nitrocellulose (Löslichkeit, Viskosität) infolge einer dabei eintretenden Denitrierung verursacht. Dieser Nachteil soll vermieden werden, wenn man die Nitriersäure zuerst durch gekühlte frische Nitriersäure ersetzt und diese erst durch (gleichfalls gekühltes) Wasser verdrängt.

Das Verfahren ist außer in England noch in Italien [4]) und Frankreich [5]) im Gebrauch.

Reinigung. Wenn die Nitrierung in den Zentrifugen usw. beendet und die Säure abgeschleudert ist, wird die fertige Nitrocellulose mit Aluminiumzangen herausgenommen und durch eine Öffnung in die im daneben befindlichen Raume stehenden Waschgefäße oder in die unmittelbar neben der Zentrifuge mündende Schwemmleitung (s. Fig. 18, s) gebracht, durch die sie mit Hilfe von fließendem Wasser in große, in der Regel mit Fliesen ausgekleidete und mit Siebboden versehene Behälter, oder auch in Holzbottiche, geschwemmt wird [6]).

Der Schwemmapparat [7]) besteht aus einem sich nach oben zu erweiternden Steinzeugtrichter, an den sich unten mittels eines Knierohres die 250 mm weite, mit 1,5 bis 2 Proz. Fall gelegte Schwemmleitung anschließt, während in seinem oberen Teil das Schwemmwasser (350 bis

---

[1]) Vgl. darüber auch Macdonald, Journ. soc. chem. ind. **30**, 251 (1911).

[2]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 237 (1912); Kunststoffe **4**, 158 (1914); vgl. auch Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 119 (1913).

[3]) Vgl. Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.", S. 45.

[4]) Vgl. Molinari u. Quartieri, „Notices sur les explosifs en Italie". Mailand 1913, p. 134.

[5]) Zeitschr. f. angew. Chem. **27**, I, 384 (1914).

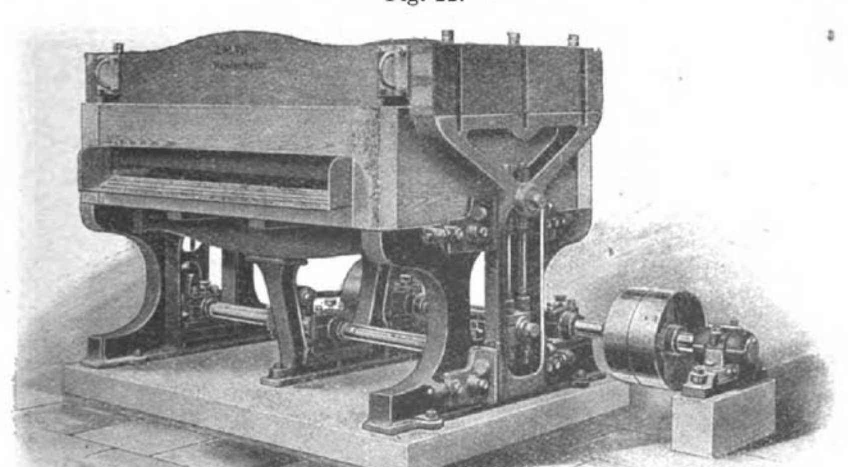
[6]) Über Aufarbeitung der Waschwässer (Säuregewinnung) vgl. D. R.-P. Nr. 288 459 (1914).

[7]) D. R.-P. Nr. 107 923 (1898); vgl. auch Jakob, D. R.-P. Nr. 290 370 (1915) und D. R.-P. Nr. 296 516 (1915) (Schwemmapparat mit tangentialer Wasserzuführung).

450 Liter pro Minute) in gleichmäßiger Verteilung eintritt. Eine mit dem Exhaustor verbundene Dunsthaube, die über der Einwurföffnung des Apparates angebracht ist, dient zur Entfernung der bei der Entleerung auftretenden Säuredämpfe. Die Schwemmrohre mehrerer Apparate können zu einem gemeinsamen Schwemmrohr vereinigt werden.

Durch die unmittelbare Einführung des Nitriergutes in das fließende Wasser wird der wertvollere Teil der in einer Menge von etwa 30 Proz. der Nitrocellulose anhaftenden Nitriersäure, die Salpetersäure, so verdünnt, daß seine Wiedergewinnung unwirtschaftlich wird. Es sind daher von verschiedenen Seiten Verfahren zur Wiedergewinnung dieses Anteiles vorgeschlagen worden. Sie beruhen hauptsächlich auf der Verdrängung

Fig. 22.



Knotenfänger.

der Nitriersäure aus der Nitrocellulose durch Schwefelsäure [1]). Eine solche Behandlung ist aber nicht ohne Einfluß auf die Eigenschaften, namentlich die Löslichkeit der fertigen Nitrocellulose, besonders, wenn die Einwirkung der Schwefelsäure längere Zeit stattfindet.

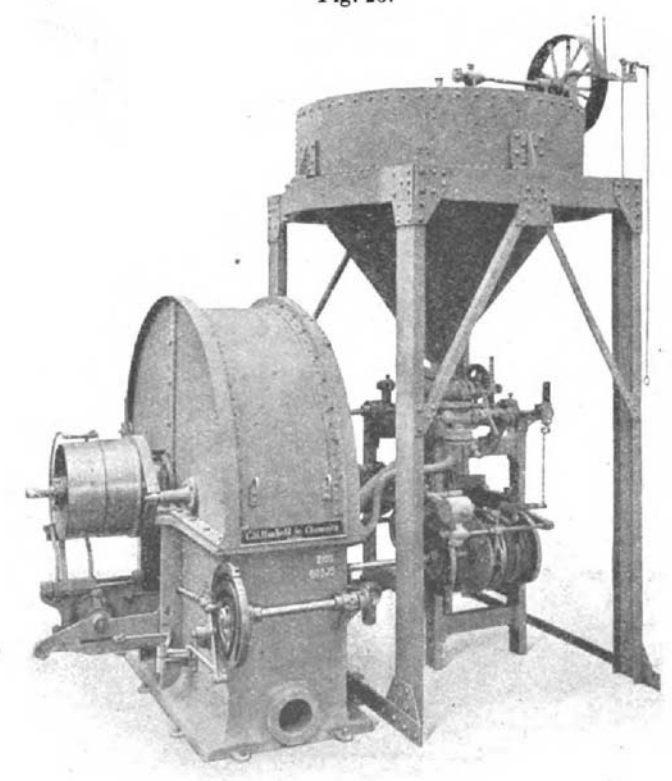
Das Produkt wird so lange kalt gewaschen, bis das Waschwasser mit Lackmuspapier nicht mehr sauer reagiert. Der weitere Reinigungsprozeß durch Kochen, Dämpfen, Zermahlen [Pülpen] [2]) im Mahlholländer, darauf folgendes Waschen, unter Umständen unter Zusatz von Soda im Waschholländer oder häufiger Rührbottich (s. S. 139), wiederholtes

---

[1]) Vgl. Hamburger, D. R.-P. Nr. 299 680 (1916); 300 758 (1917). Über Wiedergewinnung durch Neutralisieren vgl. Umbach, D. R.-P. Nr. 309 936 (1918), durch Abpressen v. Vajdáfy, D. R.-P. Nr. 313 046 (1918).

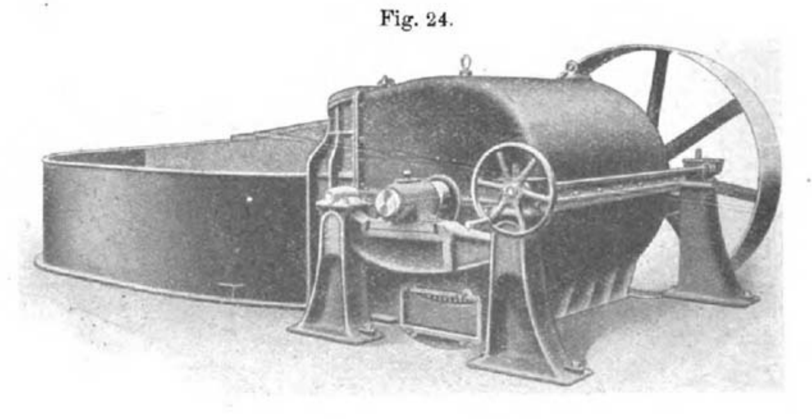
[2]) Über einen Vorschlag der Reinigung durch Mahlen unter gleichzeitigem Sieben vgl. Voigt, Franz. Pat. 474 833 (1913).

Fig. 23.



Schleuderzentrifuge mit wagerechter Achse.

Fig. 24.



Vertikalholländer.

mehrstündiges Kochen, Entfernung von gröberen Verunreinigungen in sogenannten Knotenfängern, in denen der Nitrocellulosebrei einen engen Schlitz zu passieren hat (s. Fig. 22), Abschleudern des Wassers in Zentrifugen, von denen eine mit wagerecht angeordneter Achse in Fig. 23 abgebildet ist, unterscheidet sich nicht von dem bereits in Guttmann, „Die Industrie usw.", S. 338 ff. beschriebenen Verfahren.

Die Holländer werden in verschiedenen Formen verwendet, offene mit horizontaler und geschlossene (nach Hoyd oder Horne, s. Fig. 24) mit vertikaler Flüssigkeitsführung[1]).

Einen Schießwollkocher („Stabilisator"), der sowohl aus Holz, wie aus Eisen hergestellt wird, zeigt Fig. 25.

Fig. 25.



Schießwollkocher.

Das Waschen und Kochen wurde früher auch nach dem Pülpen noch lange Zeit fortgesetzt, um auch die scheinbar noch vorhandenen letzten Spuren von Verunreinigungen zu entfernen. Man hat jedoch an der Hand der im Laufe der Zeit ausgearbeiteten chemischen Beständigkeitsproben erkannt, daß ein solches Verfahren zwecklos ist, da die Nitrocellulose nicht über einen bestimmten Beständigkeitszustand hinausgebracht werden kann. Man kontrolliert daher heute, wenn auch nicht ständig, so doch von Zeit zu Zeit, den Waschprozeß mit Hilfe einer dieser Proben und hört mit Waschen auf, wenn der gewünschte Beständigkeitsgrad erreicht ist[2]).

Von großem Nutzen für eine rationelle Art der Ausführung des Waschprozesses beim Verdrängungsverfahren sind die Untersuchungen

---

[1]) Über die Vorzüge der Vertikalholländer vgl. Koch, Prometheus **24**, 181 (1912). Über Kraftverbrauch in Holländern vgl. Stiel, Wochenbl. f. Papierfabr. **49**, 1557 (1918); Kirchner, ebenda, S. 1671. Über die wirtschaftlich zweckmäßigste Verdünnung der Pülpe an der Hand einer genauen Fabrikationskontrolle und die für den Energiebedarf maßgebenden Faktoren vgl. Jupeau, Bull. soc. d'encour. **131**, 250 (1919).

[2]) Vgl. Will, Mitteil. a. d. Zentralst. f. wiss.-techn. Unters. **2**, 16 (1900); Bergmann u. Junk, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 1019 (1904); Obermüller, Mitteil. Berliner Bezirksver. 1904, S. 39.

von Robertson[1]) gewesen, der mit Hilfe der Stabilitätsproben nachgewiesen hat, daß die frühere Art der Reinigung, die in der Anwendung erst kürzerer, dann längerer heißer Wäschen bestand, unrichtig ist, da durch die langen Wäschen die Nitrocellulose unter Freiwerden von Säure hydrolysiert wird. Ebenso befördert der Zusatz von Alkali beim Kochen die Hydrolyse. Das Waschverfahren von Robertson, das in Waltham Abbey eingeführt ist, besteht daher in der Anwendung von einer heißen Wäsche von der Dauer von 12 Stunden, wobei darauf zu achten ist, daß das Wasser stets sauer bleibt und etwa 1 Proz. Säure (als H_2SO_4 auf die vorhandene Schießwolle berechnet) enthält. Nach der sauren Behandlung wird das Wasser mit Kalk neutralisiert, worauf dann wieder eine längere 12 stündige und weitere kürzere heiße und kalte Wäschen folgen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden durch Hervé[2]) bestätigt, der der Ansicht ist, daß durch die sauren Wäschen die Schwefelsäureester gespalten und entfernt werden.

Nach Berl[3]) wirkt eine saure Dämpfung deshalb günstig auf die Stabilisierung der Schießwolle ein, weil dadurch die Schwefelsäureester, die aus den Kalksalzen eines stabilen und eines labilen Esters bestehen sollen, zersetzt werden.

Zur Reinigung der Nitrocellulose hat man auch andere Verfahren, Behandeln mit Oxydationsmitteln, wie Permanganat, dessen Überschuß nachträglich mit Oxalsäure entfernt wird, und mit Reduktionsmitteln[4]), wie Natriumbisulfit, sowie Kochen unter Druck[5]) vorgeschlagen. Das chemische Verfahren beruht auf einer Bleichwirkung, ist also rein äußerlicher Natur; durch die Druckbehandlung werden dagegen die Eigenschaften geändert, was an einer Erhöhung der Löslichkeit und an einer Abnahme des Stickstoffgehaltes, die übrigens auch schon durch zu langes Kochen bei gewöhnlichem Druck eintritt, zu erkennen ist. Die Verfahren werden daher nur in besonderen Fällen zum Zwecke einer Nachbehandlung der Nitrocellulose angewendet. So wird die für die Lack- und Celluloidfabrikation bestimmte Kollodiumwolle mit Permanganat oder Chlor gebleicht[6]), worauf dann ein erneuter Waschprozeß mit angesäuertem und dann reinem Wasser zu folgen hat. Ferner sucht man in den Fällen, wo eine geringe Viskosität (Kunstseide) erwünscht ist[7]), die Löslichkeit durch Anwendung von Säure und Druck in der Wärme zu erhöhen.

---

[1]) Journ. soc. chem. ind. **25**, 624 (1906); vgl. auch über ein abgeändertes Verfahren: Baschieri, Denkschr. d. 2. nation. Kongr. f. angew. Chem., Turin 1911, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 41 (1912).

[2]) Mon. scient. **89**, 193 (1918).

[3]) Mündliche Mitteilung.

[4]) Vgl. Schrimpff, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 290 (1919).

[5]) Schulz, D.R.-P. Nr. 133954 (1902); Du Pont, Amer. Pat. 724932 (1903).

[6]) Vgl. Bonwitt, „Das Celluloid", Berlin 1912, S. 81.

[7]) Chandelon, D.R.-P. Nr. 255067 (1911); Kunststoffe **3**, 104 (1913); vgl. auch ebenda über weitere Verfahren.

Auch die Reinigung durch Filtrieren mit Wattefiltern unter Druck und durch Dialyse in gelöstem oder fein verteiltem Zustande, die hauptsächlich für die Verarbeitung zu Kunstseide in Frage kommt, aber auch für Pulver anwendbar sein soll[1]), ist Gegenstand besonderer Patente[2]).

Vermengen. Nach der Reinigung werden die einzelnen Fertigungen in Behältern und Mischgefäßen, die mitunter eine beträchtliche Größe (bis zu mehreren 10 000 kg Fassungsraum) besitzen, vermischt, um ein ganz gleichmäßiges Produkt zu erzielen. Diese Vermengung geschieht entweder durch Rührwerke oder dadurch, daß man den Nitrocellulosebrei in den Behältern zirkulieren läßt.

Ausbeute. Bei zweckmäßiger Herstellung der Schießwolle kann man mit einer Ausbeute von 160 bis 165 kg, bei Kollodiumwolle mit einer solchen von etwa 150 bis 155 kg auf 100 kg Cellulose rechnen. Der theoretische Betrag ist 173 kg bei 13,1 Proz. und 162,5 kg bei 11,97 Proz. Stickstoffgehalt.

Entfernung des Wassers. Die gereinigte Nitrocellulose wird in Zentrifugen oder hydraulischen Pressen vom größten Teil des Wassers befreit[3]). Sie enthält dann noch 25 bis 30 Proz. davon und kommt in der Regel in diesem Zustande zur Weiterverarbeitung und Versendung. Es ist durch den Wassergehalt ein großes Gefahrsmoment beseitigt. Nur zur Herstellung von Sprenggelatine und von Gelatinen für Nitroglycerinsprengstoffe sowie von Lacken wird die Kollodiumwolle noch in Trockenhäusern auf Horden mit Hilfe von warmer Luft getrocknet.

Verpackung und Versendung. Die Versendung darf nur in feuchtem Zustande in dichten, mit Zinkblech ausgeschlagenen Kisten geschehen, kann aber dann ohne Beschränkung erfolgen. Nach der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung muß der Feuchtigkeitsgehalt (Wasser oder auch Alkohol) mindestens 25 Proz. betragen. Die Schießwolle ist in diesem Zustande nicht direkt brennbar, ebensowenig nach dem Tränken mit anderen organischen Lösungsmitteln. Im freien Feuer verbrennt sie langsam entsprechend dem an der Oberfläche verdampfenden oder verbrennenden Verdünnungsmittel[4]). Feuchte Kollodiumwolle gilt nicht als Sprengstoff[5]).

Den früher vielfach beobachteten Schimmelpilzwucherungen, die an dem feuchten Holz der Packkisten oder den feuchten Säcken usw. auf-

---

[1]) Vgl. Delpech, Compt. rend. **169**, 437 (1919).

[2]) Duclaux, Franz. Pat. 461 785 (1913).

[3]) Über den Energiebedarf und die Ermittelung des wirtschaftlichsten Verfahrens vgl. Jupeau, Bull. soc. d'encour. **131**, 337 (1919).

[4]) Vgl. Abel, Phil. trans. roy. soc. **158**, 181 (1867); Fisher, Journ. roy. unit. serv. inst. **14**, 424 (1870); Bleekrode, Phil. mag. [4] **41**, 39 (1871); Will, Zeitschr. d. österr. Ing.- u. Arch.-Ver. **62**, 783 (1910). Über das Verhalten bei versch. Feuchtigkeitsgehalt, sowie gegen mechan. Einwirkungen vgl. Berthelot, „Sur la force etc.“ **2**, 236.

[5]) Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw. **11**, 57 (1911).

traten und häufig auf die Oberfläche der Schießwolle übergriffen[1]) und zu deren Beseitigung man Desinfektionsmittel (Sublimat, Carbolsäure) zusetzte, legt man jetzt, soweit die Verarbeitung zu Pulver in Frage kommt, keine Bedeutung mehr bei, nachdem man erkannt hat, daß die Desinfektionsmittel eine einwandfreie Prüfung der chemischen Stabilität nach der Abel-Probe verhindern[2]). Bei der heute üblichen Verpackung in mit Zinkblech ausgeschlagenen Kisten werden solche Pilzwucherungen auch kaum mehr beobachtet. In Großbritannien ist ein Zusatz von solchen Mitteln verboten[3]).

Der für Sprengzwecke verwendeten Schießwolle (s. S. 223) setzt man auch heute noch etwa $1^1/_2$ Proz. kohlensauren Kalk in Form von Schlämmkreide zur Erhöhung der Stabilität zu.

Anwendung und Produktion. Während die unmittelbare Verwendung der Nitrocellulose als Sprengmittel mehr und mehr zurückgeht (s. S. 222), nimmt ihre Verarbeitung zu rauchschwachem Pulver und Dynamit immer größeren Umfang an. Auch die Verwendung für andere technische Zwecke, wie zur Herstellung des Celluloids, der künstlichen Seide, der photographischen Films, von Kollodium und Lacken ist in der letzten Zeit ganz beträchtlich gewachsen. So wurde der Umfang der Fabrikation der zu Celluloid verarbeiteten Kollodiumwolle von Guttmann[4]) im Jahre 1909 auf 24 Mill. Kilogramm geschätzt (Deutschland 15 000 t, Vereinigte Staaten 4000 t) und Schwarz[5]) gibt den Weltbedarf für künstliche Nitrocelluloseseide im Jahre 1909 auf 1,5 Mill. Kilogramm an. Von anderer Seite[6]) wird dieser Wert zu 2,8 Mill. Kilogramm angenommen.

In den Vereinigten Staaten[7]) betrug die Schießwollproduktion (mit Ausschluß der Nitrocellulose für technische Zwecke):

im Jahre 1900	. . . .	1 355 500 kg
„ „ 1905	. . . .	2 679 000 „ .

Über die während des Weltkrieges zu Nitrocellulose verarbeitete Baumwollmenge gibt dagegen ein Bericht[8]) des Handelsministers in Washington Aufschluß. Danach wurden im Jahre:

1915.	244 033	Ballen zu 500 Pfd.	oder	55 340 000 kg
1916.	584 000	„ „ 500 „	„	132 500 000 „

---

[1]) Vgl. Bokorny, Chem.-Ztg. **36**, 985 (1896); Malenković, Mitt Art.- u. Gen.-Wes. **38**, 599 (1907).

[2]) Dupré, Thomson, Nathan, Arms a. explos. **15**, 32, 47, 61 (1907); Jacqué, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 81 (1910).

[3]) Vgl. dagegen f. d. Niederlande: Gey van Pittius, VII. intern. Congr. f. angew. Chem., London 1909, Sect. IIIb, p. 146.

[4]) Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.“, S. 75.

[5]) Neue Freie Presse, Wien, vom 5. Januar 1909.

[6]) Vgl. Brunswig, „Explosivstoffe“ in „Encyklopädie der technischen Chemie“, Berlin und Wien 1917, Bd. 5.

[7]) Munroe, Proc. U. S. nav. inst. **35**, 715 (1909).

[8]) Journ. of commerce vom 20. März 1917.

an gebleichter Baumwolle verarbeitet. Wenn man bei der Aufarbeitung der Rohbaumwolle mit einem Verlust von durchschnittlich 35 Proz. rechnet, so entspricht die im Jahre 1916 verarbeitete ungebleichte Rohbaumwolle einer Menge von 898 016 Ballen, also 203 666 400 kg oder 17 000 t monatlich, was einer Menge von 16 000 t Pulver gleichkommt.

Eigenschaften [1]).

Die Cellulosenitrate kommen nicht als einheitliche chemische Verbindungen vor, sie stellen vielmehr ein Gemenge verschiedener Nitrierungsstufen der Cellulose dar [2]). Der Stickstoffgehalt ist demgemäß wechselnd. Dasselbe gilt von den durch Salpetersäure allein entstehenden, in der Technik nicht verwendeten Einwirkungsprodukten auf Cellulose und ähnliche Körper, den Xyloidinen", von Braconnot [3]) (s. auch S. 150).

Löslichkeit. Technisch unterscheidet man, wie bereits erwähnt, in Äther-Alkohol [4]) unlösliche und lösliche [5]) Cellulosenitrate. Die letzteren sind auch in Methylalkohol [6]) und Eisessig [7]) löslich. Ferner werden gewisse Sorten durch die Nitrate des Glycerins [8]) und seiner Sub-

[1]) Literatur: Hartig, „Untersuchungen über den Bestand und die Wirkungen der explosiven Baumwolle", Braunschweig 1847; Abel, Phil. trans. roy. soc. **156**, 280 (1866); **158**, 181 (1867), deutsch von Pleus, Berlin 1907; Wolfram, Dingl. polyt. Journ. **230**, 45 u. 148 (1878); Eder, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, 2. Abt., **79**, 537 (1879); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 169 (1880); Vignon, Mém. poudr. salp. **12**, 100 (1903/04); Berl u. Klaye, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 381 (1907); A. Müller, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide **2**, 173 (1907); Rassow u. v. Bongé, Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 732 (1908); Napier, Hake u. Bell, Journ. soc. chem. ind. **28**, 457, 823 (1909); Piest, Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 215 (1909); Meissner, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 252, 269 (1913); Loose (vgl. Stocker), Kunststoffe **4**, 281, 316 (1914); Häussermann, „Die Nitrocellulosen", Braunschweig 1914 (Zusammenfassende Abhandlung); Cobenzl, Chem.-Ztg. **37**, 886 (1913) (Nitrocellulose f. photograph. Zwecke).

[2]) Béchamp, Journ. f. prakt. Chem. **68**, 5 (1856).

[3]) Ann. chim. phys. [2] **52**, 290 (1833); vgl. auch später v. Romocki, „Geschichte usw." **2**, 89; Häussermann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 121 (1908); Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 1761 (1910); **26**, 456 (1913); Jentgen, ebenda **25**, 944 (1912).

[4]) Ménard u. Domonte, Compt. rend. **23**, 1088 (1846); Schönbein u. Böttger, Allg. Ztg. v. 3. Jan. 1847, Beil. S. 21; Dingl. polyt. Journ. **103**, 219 (1847); Pogg. Ann. **70**, 320 (1847).

[5]) Vgl. auch die von de Mosenthal, Journ. soc. chem. ind. **23**, 294 (1904) zusammengestellten Literaturangaben über wirkliche und vermeintliche Lösungsmittel und Schwalbe, „Die Chemie der Cellulose", Berlin 1911, S. 302.

[6]) Plessy u. Schlumberger, Bull. soc. ind. Mulhouse 1854, Nr. 122, nach Dingl. polyt. Journ. **131**, 358 (1854).

[7]) Hadow, Quart. journ. chem. soc. **7**, 201 (1854); Girard, D. R.-P. Nr. 40 373 (1886).

[8]) Nobel, D. R.-P. Nr. 4829 (1878); Wehrhahn, Chem.-Ztg. **15**, 1278 (1892).

stitutionsprodukte (Chlorhydrin, Formine, Acetine), manche auch schon durch Äthylalkohol[1]), sowie durch Äthyläther[2]) gelatiniert und gelöst. Weiter ist Kampfer in geschmolzenem Zustande[3]) und in seinen Lösungen[4]) ein gutes Gelatinierungsmittel für die „löslichen Wollen". Aceton[5]), das als das vollkommenste Lösungsmittel angesehen werden kann, wie überhaupt die Ketone und Aldehyde[6]), Methyl-[7]), Äthyl-[7]) und Amylacetat[8]) und alle Ester höherer Fettsäuren, Fettsäureanhydride [Essigsäureanhydrid[9]) u. a.], Säureanilide (Acet- und besonders Äthylacetanilid), tetrasubstituierte Harnstoffe, Säurenitrile, ferner Nitrokohlenwasserstoffe[10]) in flüssigem Zustande lösen beide Sorten. Schließlich sind auch Furfurol[11]) (als Aldehyd), Pyridin[12]), Picolin, weniger Chinolin[12]) (s. unten) gute Lösungsmittel für alle Arten von Nitrocellulose.

Nach verschiedenen Angaben[13]) soll sich Kollodiumwolle auch in einer Mischung von Äthylalkohol und Benzol lösen, namentlich in der Wärme, die überhaupt, ebenso wie ein höherer Druck, die Löslichkeit befördert.

Von mancher Seite[14]) wird auch angenommen, daß eine starke Temperaturerniedrigung die Löslichkeit, besonders in Äther, begünstigt, doch scheinen solche Beobachtungen häufig nicht auf einer wirklichen

---

[1]) Sutton, Rép. chim. appl. **4**, 145 (1862); Schwarz, Kunststoffe **3**, 341, 370, 421 (1913).

[2]) Gaudin, Compt. rend. **23**, 1099 (1846).

[3]) Hyatt, Brit. Pat. 1603 (1869); Amer. Pat. 105338 (1870).

[4]) Spill, Brit. Pat. 3651, 3984 (1868); 1603, 2510, 3102 (1869); Amer. Pat. 91377, 97454 (1899); 101175 (1870); Schüpphaus, Zeitschr. f. angew. Chem. **28**, III, 338 (1915).

[5]) de Vrij, Compt. rend. **24**, 20 (1847).

[6]) Über Einwirkung von Acetaldehyd (Äthanal) vgl. Carron, Ann. chim. anal. appl. [2] **1**, 235 (1919).

[7]) Schönbein u. Böttger, a. a. O.; Hartig, a. a. O.; Crum, Proc. phil. soc. Glasgow **2**, 163 (1847); Richier, Compt. rend. **24**, 4, 392 (1847); Varrentrapp, Dingl. polyt. Journ. **112**, 222 (1849).

[8]) D. R.-P. Nr. 27031 (1883); Brit. Pat. 6051 (1884); Bayer. Gew.-Bl. 1888, S. 679 (für Zaponlack).

[9]) Vgl. Berl u. Smith, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 1837 (1908); Journ. soc. chem. ind. **27**, 536 (1908).

[10]) Lundholm u. Sayers, D. R.-P. Nr. 53296 (1889); 55650 (1889); Güttler, D. R.-P. Nr. 56946 (1889); vgl. auch Frhr. v. Schaller, D. R.-P. Nr. 141314 (1901).

[11]) Vgl. u. a. Meunier, Franz. Pat. 472423 (1913); D. R.-P. Nr. 302460 (1917).

[12]) Vgl. auch Cobenzl, Chem.-Ztg. **37**, 886 (1913).

[13]) Spill, Brit. Pat. 1739 (1875); vgl. auch Jentgen, Kunststoffe **3**, 162, 219 (1913); Massmann, D. R.-P. Nr. 250421 (1910); Kunststoffe **3**, 219 (1913), Cobenzl, Chem.-Ztg. **37**, 886 (1913).

[14]) Vgl. Macnab, nach Guttmann, „Industrie usw.", S. 667 und Dingl. polyt. Journ. **293**, 96 (1894); Bernadou, „Smokeless powder, nitrocellulose etc.", New York 1901, p. 41ff.; Berl u. Klaye, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 405 (1907); Schwalbe, a. a. O., S. 301.

Veränderung der Faser, sondern auf einer Änderung physikalischer Erscheinungen (Lichtbrechung u. ä.) zu beruhen.

Auch Zusätze anorganischer und organischer Stoffe [Chlorcalcium, Aluminiumchlorid; Schwefelkohlenstoff und andere Schwefelverbindungen; Säuren, wie Schwefelsäure[1]), Ricinusölsulfosäure, Essigsäure; Chlorderivate von Alkoholen und Äthern usw.] zu den üblichen Lösungsmitteln sollen in gewissen Fällen die Löslichkeit befördern[2]). Bei den genannten anorganischen Salzen geschieht dies wohl dadurch, daß sie etwa vorhandenes Wasser binden.

Andererseits wird auch angegeben[3]), daß Wasser auf den Lösungsvorgang günstig einwirkt. Es läßt sich dies vielleicht dadurch erklären, daß dadurch eine Klumpenbildung während des Gelatinierungsvorganges verhindert wird; in der Tat wird bei der Herstellung der Kunstseide die Kollodiumwolle in feuchtem Zustande gelöst[4]).

Beim Lösungsvorgang ist zu beachten, ob neben der physikalischen Veränderung auch eine chemische vor sich geht. Es können Stoffe, die das Molekül angreifen, nicht als Lösungsmittel bezeichnet werden. Zu solchen Stoffen gehören stark alkalische Körper, wie Anilin und die oben erwähnten Stoffe Pyridin und Chinolin, ferner die starken Mineralsäuren Schwefel- und Salpetersäure (s. unten).

Die chemische Einwirkung wird naturgemäß durch Erwärmen befördert.

Zur besseren Kennzeichnung teilt Worden (a. a. O., p. 159) die Lösungsmittel für Nitrocellulose in 4 Klassen ein:

a) direkte, die ohne Anwendung von Wärme oder Druck lösen (Aceton, Amylacetat usw.);

b) latente, die nur unter Anwendung von Wärme oder Druck lösen (Kampfer, Naphthol usw.);

c) indirekte, die nur in Form von Gemischen lösen (Äther-Alkohol, Benzol-Alkohol, Anilin-Äther, Phenol-Alkohol, Äthyl-Butyl-Amylalkohol);

d) kombinierte, die aus Gemischen eines Lösungsmittels mit einem zur Unschädlichmachung lösungsvermindernder Bestandteile zugesetzten Mittel, (z. B. Calcium- und Aluminiumchlorid zur Entfernung von Wasser) bestehen.

Mit dem Begriff der „Löslichkeit" läßt sich jedoch in Wirklichkeit keine scharfe Trennung durchführen, insofern als auch die Schießwolle stets mehr oder weniger lösliche Bestandteile enthält, und es andererseits lösliche Nitrocellulosen gibt, die die Eigenschaften der Schießbaumwolle

---

[1]) Vgl. Zänker, Kunststoffe **6**, 17 (1916).

[2]) Vgl. Schwarz, Kunststoffe **3**, 371 (1913).

[3]) Vgl. Chardonnet, D. R.-P. Nr. 81599 (1893); Franz. Pat. 231230 (1893), 3. Zus. v. 22. Dez. 1893; Chandelon, Bull. soc. chim. Belg. **26**, 495 (1912).

[4]) Vgl. Berl u. Isler, Brit. Pat. 14216 (1914).

und einen Stickstoffgehalt von über 12 Proz. besitzen, der nach einzelnen Angaben[1]) bis zu 12,85 und sogar 13,2 Proz. gehen soll. Schließlich nimmt auch die Löslichkeit wieder ab, wenn man mit dem Stickstoffgehalt noch weiter, unter denjenigen der Kollodiumwolle, herabgeht.

Hygroskopizität. Eine weitere Eigenschaft, in der sich die höher von den niedriger nitrierten Cellulosen unterscheiden, ist die Hygroskopizität[2]), insofern als die Wasseranziehungsfähigkeit mit steigendem Stickstoffgehalt geringer wird. Eingehende Untersuchungen über die Beziehung zwischen Hygroskopizität und Stickstoffgehalt der Nitrocellulose sind von Will[3]) angestellt worden, der nachgewiesen hat, daß in Luft von 5 bis 25° und 90 bis nahezu 100 Proz. Feuchtigkeit die Summe von Stickstoffgehalt und Wasseraufnahme eine Konstante ist, die durchschnittlich den Wert von 14,6 besitzt. Man kann also aus der Hygroskopizität einen Schluß auf den Stickstoffgehalt und umgekehrt ziehen.

Chemisches Verhalten. Gegen reduzierende Stoffe, Ferrosulfat, Eisenchlorür in saurer Lösung, Quecksilber neben konzentrierter Schwefelsäure[4]) verhält sich Nitrocellulose ganz wie ein Nitrat, da bei der Behandlung mit diesen Stoffen aller Stickstoff als Stickoxyd abgespalten wird.

Durch konzentrierte Salpetersäure wird die Nitrocellulose in der Wärme (80 bis 90°) gelöst; durch verdünntere Salpetersäure (1,41) tritt bei längerer Einwirkung oder bei erhöhter Temperatur Denitrierung unter Bildung von Oxycellulose ein[5]). Konzentrierte Schwefelsäure löst gleichfalls, doch tritt dabei schon in der Kälte langsame Zersetzung ein[6]). Ähnlich[7]) verhält sich Mischsäure bei längerer Einwirkung.

Alkalische Lösungen mittlerer Konzentration bewirken Verseifung unter Bildung von Alkalinitrat und -nitrit, wenig Ammoniak und einer

---

[1]) Vgl. Roscoe, Chem.-Ztg. **18**, 256 (1894); Aspinwall, Journ. soc. chem. ind. **19**, 318 (1900); ferner die Angaben bei Escales, a. a. O., S. 167 u. 291: A. Dupré, nach Daniel, „Dictionnaire etc.“, p. 513.

[2]) Beadle, Chem. news **70**, 247 (1894); Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **2**, 15 (1895).

[3]) Mitteil. a. d. Zentralst. f. wiss.-techn. Unters. Neubabelsberg, **4** (1904).

[4]) Crum, Phil. mag. [3] **30**, 426 (1846); Proc. phil. soc. Glasgow **2**, 163 (1847); Lieb. Ann. **62**, 236 (1847).

[5]) Vgl. Meissner, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 254 (1913); Knecht u. Lipschitz, Journ. soc. chem. ind. **33**, 116 (1914).

[6]) Van Kerckhoff u. Reuter, Compt. rend. **23**, 1140 (1846); Journ. f. prakt. Chem. **40**, 283 (1847); Porret, Chem. soc. mem. **3**, 287 (1846); de Vrij, Compt. rend. **24**, 19 (1847); Gladstone, Phil. mag. [3] **31**, 519 (1847); Gintl, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **59**, 809 (1869); Häussermann, Chem.-Ztg. **29**, 421 (1905).

[7]) Vgl. Crane, VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., New York **25**, 587 (1912).

großen Anzahl von Abbauprodukten [1]). In Berührung mit festen Alkalien zersetzt sich die Nitrocellulose, oft unter Entzündung.

Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalien, Eisenacetat u. a. wirken gleichfalls verseifend [2]); zugleich üben sie eine reduzierende Wirkung unter Rückbildung der Cellulosesubstanz aus, wovon bei der Herstellung der künstlichen Seide nach dem Verfahren von de Chardonnet Gebrauch gemacht wird. Das so zurückgebildete, in Natronlauge lösliche Produkt besteht nach Witt [3]) aus Cellulosehydrat; Vignon [4]) hält es für Oxycellulose, Häussermann [5]) für Acidcellulose [6]), da es in konzentrierter Salzsäure löslich ist, daneben aber auch für Hydratcellulose, da es Jodkalium schwarzblau färbt. Nach Schwalbe [7]) gehört die auf solche Weise hergestellte Chardonnetseide zu den Hydratcellulosen. Nach Ambronn [8]) verhält sich die mit Ammonsulfid denitrierte Faser in optischer Hinsicht wie Cellulose.

Fehlingsche Lösung wird durch Nitrocellulose reduziert [9]); was auf die Anwesenheit von Hydro- und Oxycellulosen schließen läßt; es wird deshalb auch von mancher Seite [10]) die Ansicht vertreten, daß die Cellulosennitrate zum Teil oder ganz aus nitrierter Hydrocellulose oder Oxycellulose bestehen. Auch ammoniakalische Silberlösung wird reduziert, und zwar um so mehr, je niedriger nitriert das Cellulosenitrat ist.

---

[1]) Vgl. Kayser, Dingl. polyt. Journ. **103**, 47 (1847); van Kerckhoff, Journ. f. prakt. Chem. **40**, 284 (1847); Guignet, Compt. rend. **56**, 558 (1863) (Einwirkung von Ammoniak); Hess u. Schwab, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 2. Abt., **75**, 702 (1877); Vignon u. Bay, Compt. rend. **135**, 507 (1902); Bull. soc. chim. [3] **29**, 26 (1903); Häussermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3956 (1903); **37**, 1624 (1904); Chem.-Ztg. **29**, 421 (1905); Silberrad u. Farmer, Journ. chem. soc. **89**, 1759 (1906); Berl u. Fodor, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 254ff., 296ff. (1910). Vgl. auch über den Reaktionsvorgang: Klason u. Carlson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 4183 (1907).

[2]) Pettenkofer, Dingl. polyt. Journ. **103**, 47 (1847); Hadow, Quart. journ. chem. soc. **7**, 201 (1854); Chandelon, Bull. assoc. belg. 1899, p. 10, nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 257.

[3]) Vgl. Häussermann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 122 (1908); Klein, Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 1127 (1911).

[4]) Compt. rend. **131**, 530 (1900); Bull. soc. chim. [3] **25**, 133 (1901).

[5]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 305 (1906).

[6]) Vgl. auch Bumcke u. Wolfenstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2493 (1899).

[7]) Schwalbe, „Die Chemie der Cellulose", S. 205 u. 315.

[8]) Kolloid.-Zeitschr. **13**, 200 (1913) und Ambronn, „Über die Änderung des optischen Verhaltens der Cellulose bei der Nitrierung", Langensalza 1914, S. 23.

[9]) Vignon, Compt. rend. **131**, 509 (1900); Bull. soc. chim. [3] **19**, 857 (1898); Vignon u. Gérin, Compt. rend. **133**, 515 (1901); Bull. soc. chim. [3] **27**, 24 (1902); vgl. auch Schwalbe, a. a. O., S. 297.

[10]) Girard, Ann. chim. phys. [5] **24**, 343 (1881); Vignon, Compt. rend. **136**, 818 (1903); Bull. soc. chim. [3] **29**, 509 (1903); Berl u. Klaye, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 381 (1907) und die dort angegebene Literatur.

Bei der freiwilligen langsamen Zersetzung entstehen Gase, Wasser und als besonders charakteristisches Produkt Oxalsäure (neben anderen organischen Säuren) usw.[1]).

Konstitution. Über die vermutliche Konstitution[2]) der Cellulosenitrate, die auch heute, schon wegen der unbekannten Molekulargröße der Cellulose, noch nicht aufgeklärt ist, ist in Guttmann, „Industrie usw.", S. 370 einiges angegeben worden. Zur Ergänzung dieser Angaben soll hier der Übersicht wegen die zuerst von Vieille (s. S. 128, Anm. 4) aufgestellte, nach den neuesten Atomgewichtswerten ergänzte Tabelle VII angeführt werden:

Tabelle VII. Einteilung der Cellulosenitrate.

	Bezeichnung	Formel	Molekulargewicht	Stickstoffgehalt	Kubikzentimeter Stickoxyd (45° geogr. Breite)
Schießwollen (unlöslich in Äther-Alkohol)	Cellulosedodekanitrat	$C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_{12}$	1188,3	14,15	226,1
	„ -endekanitrat	$C_{24}H_{29}O_9(ONO_2)_{11}$	1143,3	13,48	215,4
	„ -dekanitrat	$C_{24}H_{30}O_{10}(ONO_2)_{10}$	1098,3	12,76	203,9
Kollodiumwollen (löslich in Äther-Alkohol)	Celluloseeneanitrat	$C_{24}H_{31}O_{11}(ONO_2)_9$	1053,3	11,97	191,7
	„ -octonitrat	$C_{24}H_{32}O_{12}(ONO_2)_8$	1008,3	11,12	177,7
	„ -heptanitrat	$C_{24}H_{33}O_{13}(OHO_2)_7$	963,3	10,18	162,7
Zerreibliche Wollen (unlöslich in Äther-Alkohol)	Cellulosehexanitrat	$C_{24}H_{34}O_{14}(ONO_2)_6$	918,3	9,15	146,2
	„ -pentanitrat	$C_{24}H_{35}O_{15}(ONO_2)_5$	873,3	8,02	128,2
	„ -tetranitrat	$C_{24}H_{36}O_{16}(ONO_2)_4$	828,3	6,77	108,2

Bezieht man, was praktisch noch vielfach geschieht, die Nitrationsstufen auf das Molekül $C_6H_{10}O_5$, so unterscheidet man Tri-, Di- und Mononitrate.

Die 4- bis 7fach nitrierten Cellulosen (Mononitrat) werden nicht für Sprengstoffzwecke verarbeitet.

---

[1]) van Kerckhoff u. Reuter, Journ. f. prakt. Chem. **40**, 262 (1847); Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **115**, 282 (1860); Journ. chem. soc. **13**, 76 (1861); Divers, ebenda **16**, 91 (1863); de Luca, Compt. rend. **53**, 298 (1861); **59**, 487 (1864); Blondeau de Carolles, ebenda **60**, 128 (1865); Abel, Phil. trans. roy. soc. **158**, 181 (1867); Will, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 410 (1891).

[2]) Über die Versuche zur Aufklärung der Konstitution des Molekülkomplexes der Cellulose vgl. besonders die Angaben von Vignon, Mém. poudr. salp. **12**, 100 (1903/04); Berl u. Fodor, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 254 (1910). Über die in Frage kommende Literatur vgl. auch Piest, „Die Cellulose", Stuttgart 1910, S. 137; Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 2497 (1908); **22**, 1215 (1909) und **23**, 1009 (1910); Klein, ebenda **24**, 1128 (1911).

Der höchste praktisch erreichbare Nitrierungsgrad schwankt nach verschiedenen Angaben[1]) zwischen 13,65 und 13,92 Proz. Stickstoff, doch sind in chemisch beständigem Zustand bis jetzt nur Produkte erhalten worden, deren Stickstoffgehalt 13,5 Proz. nicht wesentlich übersteigt. Der theoretisch erreichbare Nitrierungsgrad entspricht aber einem Dodekanitrat mit 14,147 Proz. Stickstoff $[C_{24}H_{28}O_8(NO_3)_{12}]$.

Bezüglich der unteren Grenze ist zu bemerken, daß außer dem „Tetranitrat“ von Vieille auch noch niedrigere Nitrierungsstufen (mit 3,5 bis 4,5 Proz. Stickstoff) dargestellt worden sind[2]).

Mit einiger Sicherheit kann man bezüglich der Molekulargröße nur annehmen, daß durch die Einwirkung der Nitriersäure ein Abbau des Cellulosemoleküls stattfindet.

Physikalische Eigenschaften. Das wirkliche spezifische Gewicht der Schießwolle beträgt 1,674, dasjenige der Kollodiumwolle 1,662. Über die weiteren physikalischen Eigenschaften, wie Refraktion, optische Aktivität[3]), Osmose, sind besonders von de Mosenthal[4]) eingehende Untersuchungen angestellt worden.

Hydrocellulosenitrate [Nitrohydrocellulose][5]). An Stelle der gewöhnlichen Cellulosenitrate ist das aus der von Girard zuerst hergestellten Hydrocellulose[6]) erhaltene Nitrierprodukt wiederholt vorgeschlagen[7]) und für Sprengmittel und detonierende Zündschnüre (siehe S. 456) auch verwendet worden. Diese Nitrate unterscheiden sich von den gewöhnlichen Cellulosenitraten durch ihre große Sprödigkeit. Sie lassen

---

[1]) Vgl. Roscoe, Chem.-Ztg. **18**, 256 (1894); Will u. Lenze, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 88 (1898); Hoitsema, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 173; Guttmann, Chem. Zeitschr. **1**, 352 (1903); Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 197 (1903); Vignon, Compt. rend. **136**, 1898 (1903); Bull. soc. chim. [3] **29**, 512 (1903); Saposchnikoff, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 455 (1906); Piest, Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 2497 (1908).

[2]) Vgl. Crane u. Joyce, Journ. soc. chem. ind. **29**, 540 (1910).

[3]) Vgl. auch Vignon, Bull. soc. chim. [3] **31**, 105 (1904).

[4]) Journ. soc. chem. ind. **26**, 443 (1907); **30**, 782 (1911).

[5]) Girard, Compt. rend. **89**, 170 (1881); Ann. chim. phys. [5] **24**, 337 (1881); vgl. auch Vieille, Mém. poudr. salp. **2**, 21 (1884/89); ferner ebenda, S. 41; Vignon, Compt. rend. **126**, 1658 (1898); Mém. poudr. salp. **12**, 100 (1903/04); Quinan, Amer. Pat. 596565 (1898); Bumcke u. Wolffenstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2502 (1899); Berl u. Klaye, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 383 (1907); Häussermann, Zeitschr. f. angew. Chem. **26**, 456 (1913).

[6]) Vgl. die Literatur bei Schwalbe, „Die Chemie usw.“, S. 56 u. 211; Jentgen, Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 1541 (1910).

[7]) D. R.-P. Nr. 55650 (1889); Brit. Pat. 4769 u. 12325 (1895); für Pulver: Nobel u. Liedbeck, Schwed. Pat. 9773 (1897); D. R.-P. Nr. 110289 (1898); vgl. auch Andés, „Celluloid usw.“, Wien u. Leipzig 1908, S. 14; Trauzl, nach Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **9**, 227 (1878) (als Zündladung).

sich ebenso wie die Hydrocellulose selbst zu Pulver zerreiben. Der Stickstoffgehalt entspricht dem der Cellulosenitrate. Die auf gewöhnliche Weise durch Einwirkung verdünnter Salz- oder Schwefelsäure auf Cellulose bei erhöhter Temperatur hergestellte Hydrocellulose liefert jedoch Nitrierprodukte, die sich nur sehr schwer stabil waschen lassen. Stabilere Produkte erhält man dagegen, wenn die Hydrocellulose durch Einwirkung von Salpetersäure hergestellt worden ist [1]).

2. Andere nitrierte Kohlehydrate.

Außer den Cellulosenitraten hat man auch die anderen nitrierten Kohlehydrate, die Zuckerarten, die Stärke und das Dextrin, sowie Gummiarten in die Sprengstoffchemie einzuführen gesucht. Nennenswerte praktische Bedeutung haben diese Produkte nicht erlangt, da sie sich wegen ihrer ungünstigen physikalischen Beschaffenheit nicht in einen genügend chemisch beständigen Zustand überführen lassen.

Die ersten Versuche zur Herstellung des **Nitrozuckers** sind von Schönbein [2]), der **Nitrostärke** von Braconnot [3]) und Pelouze [4]), des **Nitrodextrins** u. ä. von Svanberg [5]) angestellt worden. Auch Sobrero [6]) hat sich mit der Herstellung von nitriertem Rohrzucker und Dextrin beschäftigt.

Eingehender sind die Zuckernitrate in chemischer Hinsicht von Will und Lenze [7]), das Stärkenitrat von Mülhäuser [8]) sowie von Berl, Smith und Bütler [9]) untersucht worden.

---

[1]) Über die Literatur betr. Nitrohydrocellulose vgl. Schwalbe, „Chemie usw.", S. 306; Über physik. Konstitution Hauser u. Herzfeld, Chem.-Ztg. **38**, 689 (1913).

[2]) Pogg. Ann. **70**, 100 (1847).

[3]) Ann. chim. phys. (1833).

[4]) Compt. rend. **7**, 713 (1838); **23**, 892 (1846); vgl. auch Kindt, Pogg. Ann. **70**, 167 (1847); de Vrij, Compt. rend. **24**, 19 (1847); Cotterau, ebenda, S. 205; Payen, ebenda **59**, 415 (1864).

[5]) Berzelius' Jahresber. **27**, 389 (1848); Pharm. Zentralbl. 1848, S. 702.

[6]) Compt. rend. **24**, 247 (1847).

[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 68 (1898), vgl. auch die dort angegebene Literatur.

[8]) Dingl. polyt. Journ. **284**, 137 (1892); vgl. auch v. Romocki, „Geschichte usw." **2**, 96ff.; Will u. Lenze, a. a. O.; Saposchnikoff, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **35**, 126 (1903) (Molekulargewicht); Will, „Mitteil. a. d. Zentralst. f. wiss.-techn. Unters.", Neubabelsberg 1904, Heft 4 (Hygroskopizität).

[9]) Berl u. Smith, Journ. soc. chem. ind. **27**, 534 (1908) und Dissert. Zürich 1908; Berl u. Bütler, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 82 (1910).

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die meisten nitrierten Zuckerarten sich zwischen 120 und 140° zersetzen, daß aber alle weniger beständig als Nitrocellulose sind. Das Stärkehexanitrat zeigt ungefähr dieselbe Haltbarkeit wie diese.

Die Nitrate der Zuckerarten usw. lösen sich nicht in Wasser, wie die Ausgangsstoffe, aber in Alkohol, namentlich bei höherer Temperatur; man hat daher in ihrer Bildung beim Nitrieren der Cellulose die Ursache gesucht, daß die Reinigung der Nitrocellulose durch die Alkoholbehandlung (s. S. 139) schneller erzielt wird, als durch Waschen mit Wasser (s. S. 186).

Auch eine Reihe von Fabrikationsverfahren, namentlich für Nitrostärke, sind im Laufe der Jahre durch Patente geschützt worden, von denen aber nur wenige[1]) erwähnenswert sind.

Für sich allein haben sich die erwähnten nitrierten Kohlehydrate trotz vieler Vorschläge[2]) bisher noch nicht als brauchbar zur Verwendung als Schieß- und Sprengmittel erwiesen; im Gemisch mit anderen Stoffen (Nitroglycerin) ist Nitrozucker bereits verwendet worden (s. S. 173), während es hinsichtlich der Gemische mit Nitrostärke meist bei den Vorschlägen[3]) geblieben ist, wenigstens scheint die Angabe von Guttmann[4]), daß die Nitrostärke in den Vereinigten Staaten bei der Herstellung von rauchlosem Pulver gebraucht werde, nicht zuzutreffen.

3. Glycerinnitrate.

Von den drei Estern, die das Glycerin mit Salpetersäure zu bilden vermag, wird in größerem Maßstab nur der neutrale Ester[5]), das Nitroglycerin Sobreros (1847), wegen seiner leichten Herstellung, seiner geringen Hygroskopizität, seiner Unlöslichkeit in Wasser und seiner

---

[1]) D. R.-P. Nr. 57711 (1890) sowie v. Romocki, a. a. O., S. 101; Hough, D. R.-P. Nr. 172549 (1904) sowie Berl u. Bütler, a. a. O.; Holmes, Amer. Pat. 895639 (1907).

[2]) Vgl. Thompson, Pharm. journ. trans. 8, 166 (1847) (Knallzucker f. Feuerwerkssätze); v. Uchatius, Dingl. polyt. Journ. **161**, 146 (1861) sowie v. Romocki, a. a. O., S, 96; Mém. poudr. salp. **2**, 640 (1884/89) (Nitrozucker als Sprengstoff).

[3]) Schückher, D. R.-P. Nr. 51755 (1889) und 54434 (1890); v. Romocki, a. a. O., S. 103; D. R.-P. Nr. 130523 (1901).

[4]) Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.", Berlin 1909, S. 46.

[5]) Über Konstitution vgl. Williamson, Proc. roy. soc. **7**, 130 (1854), sowie Railton, Quart. journ. chem. soc. **7**, 222 (1854); Sauer u. Ador, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1982 (1877); Zeitschr. f. anal. Chem. **17**, 153 (1878); Hay u. Masson, Trans. roy. soc. Edinburgh **32**, 87 (1887); Mon. scient [3] **15**, 507 (1885).

großen Energie fabrikmäßig hergestellt. Es ist wiederholt versucht worden, auch das Dinitrat in die Technik einzuführen, doch ist es nicht gelungen, ihm größere Bedeutung zu verschaffen (s. S. 312). Nur der nitrierte Chlorwasserstoffsäureester des Glycerins, das Dinitrochlorhydrin, wird in einigem Umfang zur Herstellung ungefrierbarer Dynamite verwendet (s. S. 170).

Rohstoffe.

Glycerin. Die meisten Fabriken gebrauchen heute zur Herstellung des Nitroglycerins sogenanntes konzentriertes Glycerin von 98 bis 99 Proz. Reingehalt, das aus dem Rohglycerin durch einmalige Destillation mit überhitztem Wasserdampf unter vermindertem Druck und gleichzeitige oder darauf folgende Konzentration durch einfaches Erhitzen hergestellt ist. Solches „Dynamitglycerin" hat sich wegen seiner chemischen Beschaffenheit besonders bewährt, weil es — jedenfalls infolge eines geringen Gehaltes an polymerisiertem Glycerin — ein schwer gefrierbares Nitroglycerin liefert[1]). Früher wurde das Glycerin meist einer doppelten Destillation unterzogen.

Das Rohglycerin[2]) wird entweder aus den bei der Fettverseifung erhaltenen Glycerinlösungen durch Eindampfen gewonnen und als solches aus den Glycerinfabriken bezogen, oder in der Fabrik selbst aus den Glycerinlaugen[3]) der Seifenfabriken hergestellt. Es kann somit aus dem Autoklaven-(Saponifikations-) oder dem Schwefelsäure-(Destillations-)Verfahren bei der Stearinfabrikation (Deutschland), aus den Unterlaugen bei der Seifenfabrikation (England), dem Twichell[4])-Verfahren der Fettspaltung vermittelst Sulfosäuren aromatischer Verbindungen (Vereinigte Staaten) und dem Krebitz[5])-Verfahren der Verseifung mit Kalk entstammen. Im Kriege 1914 bis 1918 wurde in

---

[1]) Vgl. auch Lach, Chem.-Ztg. **19**, 215 (1895); Will, VI. intern. Congr. f. angew. Chem., Rom 1906, **2**, 549 (1907); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 231 (1906); Schüpphaus, ebenda **4**, 406 (1909).

[2]) Vgl. die einschlägige Literatur über Fette und Öle; Crosfield u. Sons, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 21 (1906). Über die Fabrikation des Glycerins vgl. Breton, La nature (1917), S. 329; Feld u. Vorstmann, „Die Gewinnung des Glycerins", Bendorf; Sansone, Rev. de chim. ind. **27**, 238 (1918), **28**, 169 (1919); Vié, Rev. d. produits chim. **21**, 355 (1918).

[3]) Vgl. Moore, Journ. ind. eng. chem. **2**, 283 (1910); Seifensieder-Ztg. **37**, 1010 ff. (1910).

[4]) D. R.-P. Nr. 114491 (1998); Ittner, Journ. soc. chem. ind. **36**, 181 (1917); Seifensieder-Ztg. **44**, 481 ff. (1917); Chem.-Ztg. **42**, 32 (1918); Langmuir, Journ. soc. chem. ind. **36**, 180 (1917).

[5]) D. R.-P. Nr. 155108 (1905); Seifensieder-Ztg. **32**, 893 (1905); Wrisley, Journ. ind. eng. chem. **8**, 732 (1916).

Deutschland infolge des Fettmangels das Glycerin auch durch Vergärung von Rübenzucker in großen Mengen hergestellt [1]).

Diese Rohglycerine haben je nach ihrer Herkunft mehr oder weniger dunkle Farbe, größeren oder geringeren Aschengehalt und verschieden starken Geruch.

Chlorhydrin (Chlorpropylenglykol). Das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Dinitrochlorhydrins ist das Monochlorhydrin. Es wird durch Einwirkung von Salzsäure und anderer Chlorverbindungen auf Glycerin gewonnen [2]) und durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt, wobei es von dem leichter flüchtigen Dichlorhydrin (spez. Gew. 1,383; Siedepunkt 174°) und dem schwerer flüchtigen Glycerin getrennt wird. Neben der α-Verbindung entsteht bei der Darstellung auch in geringen Mengen die β-Verbindung (Chlortrimethylenglykol), die sich jedoch nach Versuchen des Verfassers im Gegensatz zu den Angaben von Hanriot [3]) nicht durch Fraktionieren im Vakuum abtrennen läßt. Daß sie jedoch stets vorhanden ist, zeigt der wechselnde Erstarrungspunkt des aus dem technischen Chlorhydrin dargestellten Dinitrochlorhydrins; es wird durch die Anwesenheit der β-Verbindung der Erstarrungspunkt erniedrigt. Ein Gehalt des technischen Chlorhydrins an β-Chlorhydrin ist aus diesem Grunde nicht unerwünscht.

Das α-Chlorhydrin ist eine dem Glycerin ähnliche Flüssigkeit, jedoch etwas dünnflüssiger als dieses. Es besitzt einen sehr schwachen ätherartigen Geruch und ist mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar. Es hat nach Versuchen des Verfassers ein spezifisches Gewicht von 1,327 (15°) und einen Siedepunkt von 132,5° (bei 25 mm), 121,3° [bei 15 mm] [4]). Smith [5]), der die alkalische Zersetzung des Chlorhydrins gemessen hat, gibt 135,5 bis 136° bei 20 mm an.

---

[1]) Vgl. Kossowicz, Österr. Chem.-Ztg. [2] **19**, 160 (1916); Schweizer, Helv. chimica acta **2**, 167 (1919); Connstein u. Lüdecke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **52**, 1385 (1919); Die Naturwissenschaften 1919, S. 403. Vgl. auch Eoff, Amer. Pat. 1288398 (1917) und Eoff, Linder u. Beyer, Journ. ind. eng. chem. **11**, 842 (1919). Vgl. auch Chem. trade journ. **64**, 385 (1919) und Sing, Journ. soc. chem. ind. **38**, Ref., 175 (1919).

[2]) D. R.-P. Nr. 180668 (1906); Franz. Pat. 352750 (1905); vgl. auch Nivière, Compt. rend. **156**, 1628 (1913); Bull. soc. chim. [4] **13**, 893 (1913); ferner D. R.-P. Nr. 254709 (1911) (Erhitzen im Vakuum); D. R.-P. Nr. 238341 (1908); D. R.-P. Nr. 269657 (1912) (Chlorieren von Glycerindämpfen); D. R.-P. Nr. 201230 (1906) (Verwendung von Chlorschwefel); D. R.-P. Nr. 229536 (1910) u. Amer. Pat. 1040323 (1912) (Reinigung durch Verdünnen und Erhitzen im Vakuum bei 40 bis 100°); Brit. Pat. 21117 (1907) (Polymerisierte Gemische). Über Bildungsweise vgl. Smith, Zeitschr. f. phys. Chem. **92**, 717 (1918); **93**, 59 (1918).

[3]) Ann. chim. phys. [5] **17**, 73 (1879).

[4]) Vgl. auch Nivière, a. a. O.

[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **81**, 349 (1913).

a) Glycerintrinitrat [„Nitroglycerin"][1]), $C_3H_5(O.NO_2)_3$.

Fabrikation.

Der Hergang bei der Nitrierung, die Apparate[2]) zur Scheidung, Waschung und Nachscheidung[3]) sind eingehend in Guttmann „Die Industrie", S. 394 ff., beschrieben worden[4]).

Nitriersäure. Eine Verbesserung ist in der Darstellung[5]) des Glycerintrinitrats durch Anwendung konzentrierter Säuren und stärkerer Kühlung (15° statt 20 bis 28°) erzielt worden. Man hat dadurch eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute[6]) erreicht und erhält je nach der Reinheit des Glycerins bis zu 230 Proz., nach Hofwimmer[7]) sogar 235 Proz. der angewandten Glycerinmenge gegenüber höchstens 210 bis 215 Proz. nach dem alten Verfahren, während die theoretische Ausbeute 246,7 Proz. beträgt. Durchschnittlich kann man im Großbetrieb mit 225 bis 228 Proz. rechnen[8]). Da das neue Verfahren auf der Anwendung

---

[1]) Literatur: Sobrero, (Pyroglycerin), Rép. chim. appl. **2**, 400 (1860); Journ. chim. médic. **38**, 367 (1862); de Vrij, Tijdschrift voor wetensch. pharm. **2**, 65 (1855); Journ. pharm. [3] **28**, 38 (1855); A. Nobel u. Co., Dingl. polyt. Journ. **178**, 349 (1865); Kopp, Compt. rend. **63**, 189 (1866); derselbe, „Sur les applications et la préparation simplifiée de la nitroglycérine", Paris 1868; Adriani, Chem. news **17**, 11 (1868); Mowbray, vgl. Parmelee, Engineering **6**, 376 (1868) und Dingl. polyt. Journ. **246**, 187 (1882); ferner Girard, Millot u. Vogt, Compt. rend. **71**, 688 (1870); Champion, ebenda **73**, 42 (1871); Zeitschr. f. Chem. **7**, 350 (1871); Brüll, Bull. soc. d'encour. [3] **4**, 572 ff. (1877); Munroe, Proc. U. S. nav. inst. **5**, 5 (1878); Scheiding, Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 609; Guttmann, Dingl. polyt. Journ. **284**, 162 (1892); de Bechi, „Explosifs" in Wurtz, „Dictionnaire de chimie", 2. Suppl., Paris 1897, p. 712; Escales, „Nitroglycerin und Dynamit", Leipzig 1908.

[2]) Vgl. auch Kedesdy, „Sprengstoffe", Hannover 1909, S. 118; für England vgl. auch The colliery guardian 1909, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 126 (1910).

[3]) Über die Einführung der Nachscheidung vgl. Göpner, Chem. Ind. **31**, 581 (1908).

[4]) Vgl. auch Soddy, Arms a. explos. **19**, 107 (1911) (Allgemeine Anlage); ferner: The colliery guardian 1901, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 126 (1910) (Einrichtung und Verfahren d. National Explosives Co., Ltd., London zu Hayle in Cornwall, mit Abbildungen). Scheiding, Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 609 (Gefahren bei der Herstellung).

[5]) Vgl. auch Nathan u. Rintoul, Journ. soc. chem. ind. **27**, 193 (1908); Chem. news **99**, 138 ff. (1909).

[6]) Kurtz, Chem.-Ztg. **3**, 625 (1879); Hay, Trans. roy. soc. Edinburgh (1887), S. 69; Nathan u. Rintoul, Journ. soc. chem. ind. **27**, 193 (1908); Hehner, Arms a. explos. **16**, 59 (1908); Göpner, Chem. Ind. **31**, 576 (1908) u. **34**, 307 (1911); Stützer, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 165 (1910); Soddy, Arms a. explos. **19**, 38 (1911); Hofwimmer, Chem.-Ztg. **35**, 1229 (1911); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 50 (1912).

[7]) Chem.-Ztg. **36**, 961 (1912); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 36 (1913).

[8]) Über die Ursachen der Nitroglycerinverluste beim Waschprozeß vgl. Hofwimmer, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 361 ff. (1919).

konzentrierter Säuren beruht, hängt seine Wirtschaftlichkeit [1]) gegenüber dem alten Verfahren von dem Preis dieser Säuren ab. Im übrigen ist das Mischsäureverhältnis im Laufe der Zeit mehrmals abgeändert worden [2]). Zuletzt (bis zur Anwendung des Oleums) war das Mischungsverhältnis etwa

5 Tle. (96 proz.) Schwefelsäure,
3 „ (94 „) Salpetersäure;

nur wenige Fabriken benutzten stärkere Säuren, jedoch höchstens 98proz. Schwefel- und 95- bis 96proz. Salpetersäure [3]). Neuerdings verwendet man an Stelle der wasserhaltigen Schwefelsäure solche mit 100 Proz. Monohydrat und einem geringen Überschuß an Anhydrid zur Verstärkung der Salpetersäure, so daß das Gemisch etwa 1,5 Proz. Wasser und auf 3 Tle. Salpetersäure etwa 4 Tle. Schwefelsäure enthält

Man nimmt auf 1 Tl. Glycerin

im ersten Falle:

in England [4]) 8 Tle. Mischsäure mit etwa 5,9 Proz. Wasser,
„ Deutschland [5]) 7,4 „ „ „ „ 5,8 „ „ ;

im zweiten Falle:

6,13 „ „ „ „ 1,5 „ „ .

Guttmann [6]) gibt dagegen an, daß das übliche Verhältnis

im ersten Falle:

7,27 Tle. Mischsäure mit 4,9 Proz. Wasser,

im zweiten Falle:

6,09 Tle. Mischsäure mit 1,5 Proz. Wasser

sei, während Buisson mit

2,666 Tln. Oleum und
2,429 „ Salpetersäure,

also mit 5,195 Tln. Mischsäure rechnet.

Nach Nathan und Rintoul [7]) ist es nötig, die Mischsäure vor der Nitrierung einige Tage in großen Behältern stehen zu lassen, damit die suspensierten Teile sich absetzen, da sich in einer trüben Säure das Nitroglycerin schwer abscheidet.

---

1) Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.", S. 23.
2) Vgl. Guttmann, „Die Industrie usw.", S. 396 u. 397; Blomen, Journ. amer. chem. soc. **17**, 263 (1895).
3) Vgl. Göpner, Chem. Ind. **31**, 576 (1908).
4) Vgl. z. B. Nathan u. Rintoul, Journ. soc. chem. ind. **27**, 195 (1908), weiter: Arms a. explos. **16**, 59 (1908), sowie Soddy, ebenda **19**, 38 (1911).
5) Göpner, Chem. Ind. **31**, 576 (1908) und **34**, 307 (1911).
6) Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.", S. 22 u. 23.
7) a. a. O., S. 197.

Die gebrauchte Säure wird gewöhnlich wegen ihres Nitroglyceringehaltes[1]) nicht mehr aufgefrischt, sondern denitriert[2]). Es muß dies möglichst bald geschehen, da eine Aufbewahrung der Säure, namentlich bei niederer Temperatur (unterhalb von 15° C) wegen des sich nachträglich abscheidenden Nitroglycerins gefährlich werden kann. Neuerdings wird jedoch nach Beseitigung des Nitroglycerins eine Wiederverwendung der Nitroglycerinabfallsäure angestrebt[3]). Ob sich die Nitrocelluloseabfallsäure für die Herstellung des Nitroglycerins verwenden läßt, ist zweifelhaft, wenigstens glaubt Guttmann[4]), daß eine solche Säure die Stabilität des Nitroglycerins ungünstig beeinflusse.

Nitrierverfahren. In Deutschland und England wird Nitrierung, Scheidung und Vorwaschung in ein und demselben Gebäude oder in hart aneinander liegenden Räumen vorgenommen, während in den Vereinigten Staaten das Nitrierhaus von dem gefährlicheren, gleichzeitig bis zu 4500 kg Nitroglycerin enthaltenden Scheidehaus getrennt ist. Beide sind etwa 200 m voneinander entfernt und durch eine Rinne, durch die das aus dem Nitriergefäß abgezogene Nitroglycerin fließt, miteinander verbunden. Solche Verbindungen bilden aber eine gewisse Gefahr, weil sie im Falle einer Explosionskatastrophe die Detonation von einem Gebäude auf das andere übertragen. Ferner geschieht in den Vereinigten Staaten im Gegensatz zu den anderen Ländern das Rühren des Gemisches während der Nitrierung mit mechanischen Rührern an Stelle von Druckluft. Die Wasch- und Filtrierapparate befinden sich überall in besonderen Gebäuden.

Das Filtrieren durch Kochsalz zur Entfernung der flockigen Unreinigkeiten ist nur noch ganz vereinzelt im Gebrauch, weil es die chemische Beständigkeit beeinträchtigen soll[5]). Man begnügt sich mit Tüchern aus Filz als Filtermaterial. Mitunter filtriert man auch durch wasserfreie Soda zur Entfernung des Wassers, ein Verfahren, das eine schwach alkalische Reaktion des Nitroglycerins hervorruft, die eine Reaktionsverzögerung bei einer beginnenden Zersetzung und damit den Anschein erhöhter chemischer Beständigkeit zur Folge hat. In Waltham Abbey (England) benutzt man zum Filtrieren Badeschwämme[6]).

---

[1]) Über ein Verfahren der sicheren Abtrennung des Nitroglycerins vgl. Szaffka, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst, **14**, 44 (1919).

[2]) Blomen, Journ. amer. chem. soc. **17**, 263 (1895); Lemaître, Mon. scient. [5] **3**, 217 (1913); Patente: Poetsch, D. R.-P. Nr. 29 664 (1883) (Austreiben durch Erhitzen unter Durchleitung erhitzter Luft); Schröder, D. R.-P. Nr. 32 322 (1884) (Tonkessel mit Dampfmantel unter Durchleiten von SO_2 mit Luft). Siehe auch ferner unter Nitrocellulose, S. 129, Anm. 2, besonders die Patentzusammenstellung von Schall, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 57 (1917).

[3]) D. R.-P. Nr. 195 231 (1904); Brit. Pat. 2776 (1905).

[4]) Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.", S. 36.

[5]) Vgl. Nathan, Chem. news **99**, 152 (1909).

[6]) Nathan, a. a. O. Über Gefährlichkeit der Badeschwämme, vgl. Dingl. polyt. Journ. **255**, 525 (1885).

Die Charge für eine Nitrierung beträgt in den Vereinigten Staaten gewöhnlich etwa 500 kg Glycerin, was etwa 1100 bis 1200 kg (2500 bis 2800 lbs) Nitroglycerin entspricht, doch sind auch Apparate mit größerem Fassungsvermögen im Gebrauch. In Deutschland werden entsprechend den gesetzlichen Bestimmungen nicht mehr als 260 kg Glycerin, in England nach dem alten Verfahren etwa 230 kg (500 lbs), nach dem neuen 453 kg (1000 lbs), nach Macnab[1]) bis zu 635 kg (1400 lbs) auf einmal nitriert.

Das Schema einer Nitrieranlage nach einer Skizze der Maschinenbau-Aktiengesellschaft Golzern-Grimma ist in Fig. 26 und 27 abgebildet.

Eine Änderung des Fabrikationsverfahrens ist in letzter Zeit in England vorgenommen worden. Sie besteht in der Einführung des Verdrängungsverfahrens von Nathan, Thomson und Rintoul[2]). Die Vorzüge dieses Verfahrens bestehen in

1. der Anwendung von rauchender Schwefelsäure und dadurch Vermehrung der Ausbeute, Verminderung der erforderlichen Säuremenge und Erhöhung der Charge[3]),
2. der Vornahme der Nitrierung und Scheidung in ein und demselben Apparat,
3. der Verdrängung des Nitroglycerins durch Abfallsäure und dadurch Vermeidung von Hähnen beim Ablassen des Nitroglycerins,
4. der Vermeidung der Nachscheidung.

Außerdem soll

5. das Verfahren auch hygienischer als das alte sein.

Die Scheidung dauert jedoch nach Guttmann[4]) länger als beim alten Verfahren, auch braucht man dieselbe Anzahl von Apparaten, obwohl die Nachscheidung wegfällt.

Der bei dem Verdrängungsverfahren benutzte Scheidungs-Nitrierapparat[5]) ist in Fig. 28 und 29 abgebildet. Das Nitriergefäß *a* ist im Inneren ähnlich wie der gewöhnliche Nitrierapparat eingerichtet, d. h. mit schrägem Boden, Kühlschlangen *h*, Luftrührung *g* und Thermometer *s* versehen. Die Nitriersäure wird jedoch am tiefsten Punkt durch die Leitung *d* in den Apparat eingelassen, während an der Haube *e*, einem mit

---

[1]) Vgl. Chem. news **109**, 166 (1914).

[2]) Arms a. explos. **14**, 90 (1906); Journ. soc. chem. ind. **27**, 193 (1908); Chem. news **99**, 152 (1909); Lunge, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 393 (1906); „Treatise etc.“, p. 88; Bilitt, Le génie civil **55**, 266 (1909).

[3]) Brit. Pat. 6581 (1906); Franz. Pat. 366 593 (1906); Amer. Pat. 841 886 (1906).

[4]) Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.“, S. 27.

[5]) Brit. Pat. 15 983 (1901); Vgl. auch Göpner, Chem. Ind. **35**, 8 u. 140 (1912); Schmidt, ebenda, S. 139.

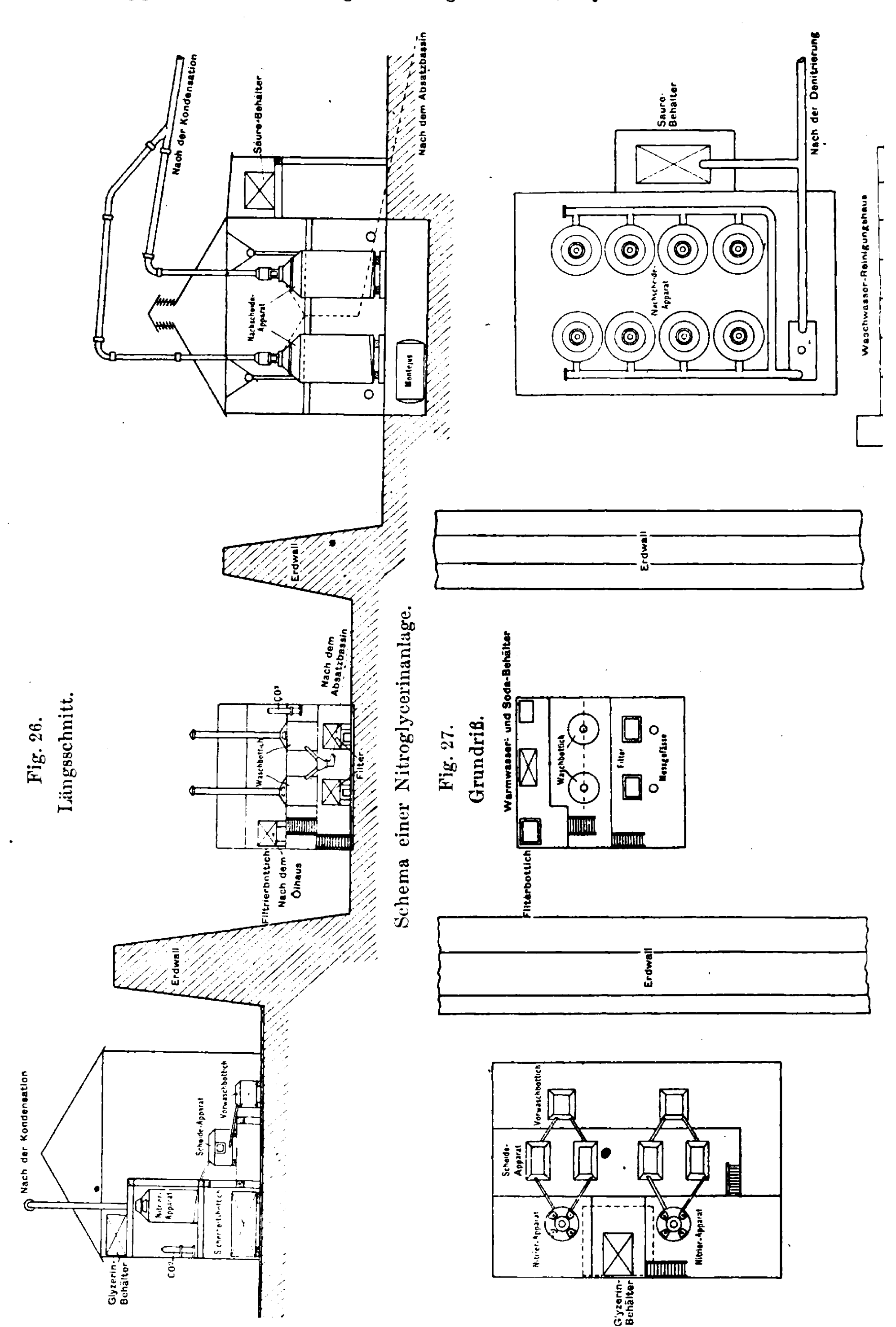


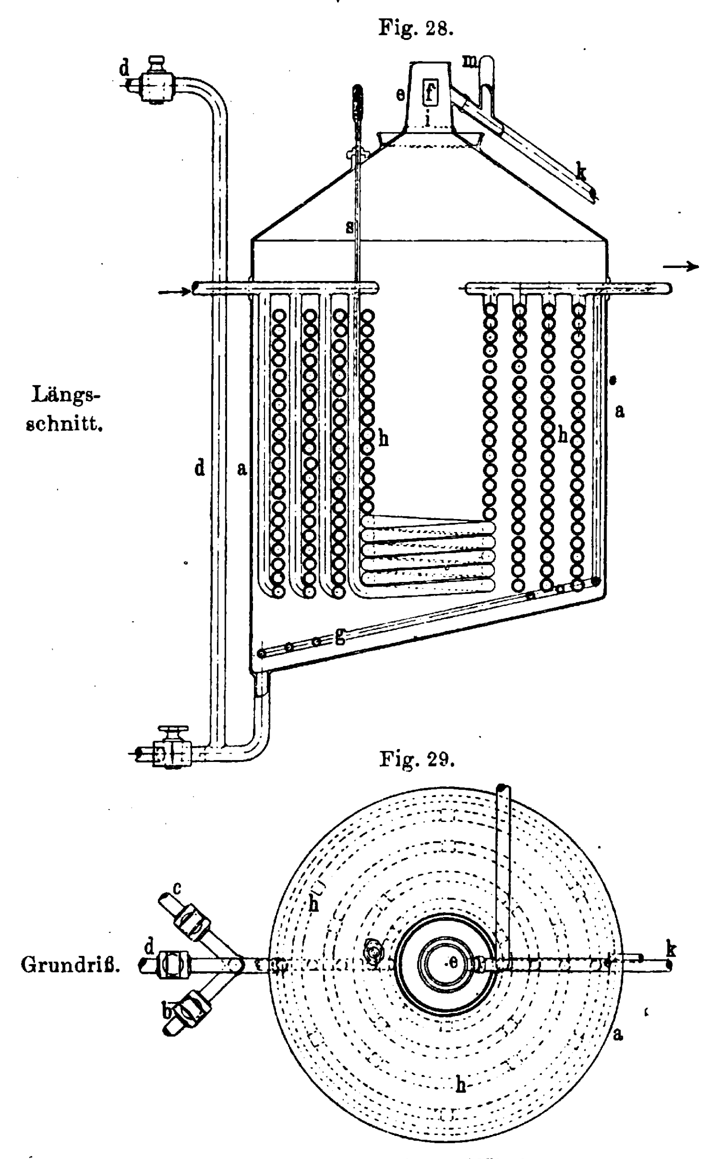
Fig. 26. Längsschnitt.

Schema einer Nitroglycerinanlage.

Fig. 27. Grundriß.

Flüssigkeitsstandglas *f* versehenen Bleirohraufsatz, ein Dunstrohr *m* und ein Überlaufrohr *k* angebracht ist, durch das das fertige Nitroglycerin in den Vorwaschbehälter ablaufen kann, wenn nach vorgenommener Nitrie-

Fig. 28.

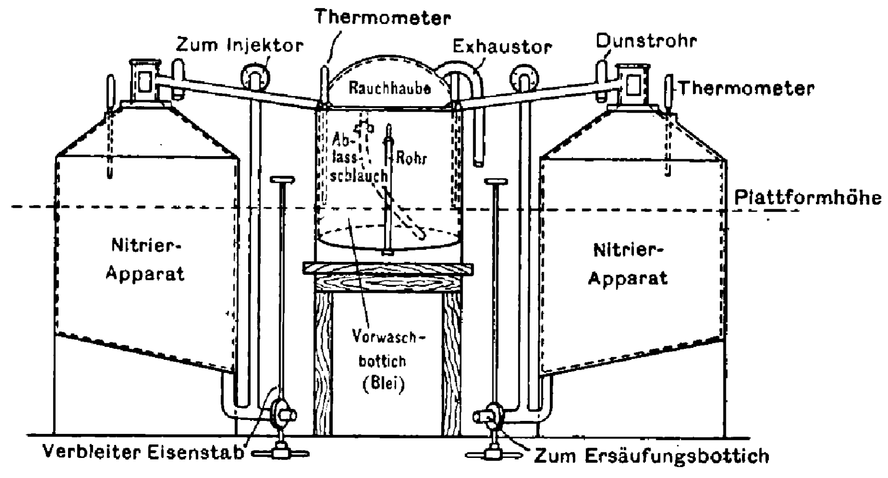


Verdrängungs-(Scheidungs-)Nitrierapparat.

rung und nach kurz dauerndem Stehenlassen durch Einbringen von Abfallsäure das Niveau gehoben wird. Das Zulaufrohr für die Säure gabelt sich in drei Stränge, von denen einer (*b*) zum Denitrierungsgefäß oder zum Druckkessel für Abfallsäure und einer (*c*) zum Wasser-(Ersäufungs-)

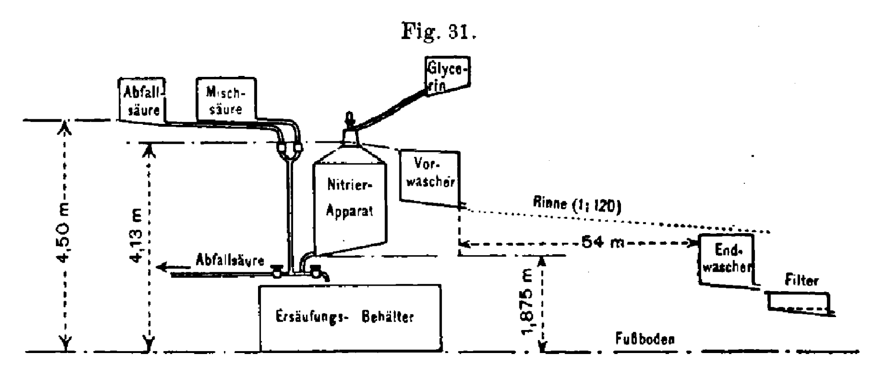
Behälter führt; der dritte (*d*) geht in die Höhe und führt einerseits zum Mischsäure- und andererseits zum Abfallsäurebehälter. Das Glycerin wird entweder von oben durch den Helm zugelassen oder von unten durch eine Düse mit Luft eingespritzt.

Fig. 30.



Anordnung der Scheidungsnitrierapparate.

Fig. 31.



Schema einer Verdrängungsnitroglycerinanlage.

Gewöhnlich sind zwei Scheidungsnitrierapparate mit einem Vorwaschbottich zu einem System vereinigt (vgl. Fig. 30). Das Schema der ganzen Anlage zeigt Fig. 31.

Die Nachscheidung wird bei dem Verfahren dadurch vermieden, daß man zu der Abfallsäure nach dem Ablassen des Nitroglycerins unter Anstellung der Luftrührung eine geringe Menge (etwa 2 Proz.) Wasser setzt[1]), wodurch die nachträgliche Bildung und Ausscheidung von Nitro-

[1]) Brit. Pat. 3020 (1903); vgl. auch Nathan, Lundholm, Rep. insp. explos. **174**, 6 (1906); Hough, Amer. Pat. 1202065 (1914) (stärkerer Wasserzusatz).

glycerin infolge Einwirkung der noch vorhandenen Salpetersäure auf Glycerinschwefelsäure verhindert wird, wenn man die Abfallsäuren auf einer Temperatur von 15° hält. Es ist aber zu beachten, daß die Nachscheidung, ebenso wie die Ausbeute, bei der Nitrierung von folgenden Gleichgewichtsreaktionen abhängig ist:

$$C_3H_5(ONO_2)_3 + 3H_2O \rightleftarrows C_3H_5(OH)_3 + 3HNO_3$$
$$C_3H_5(ONO_2)_3 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows C_3H_5(OHSO_3)_3 + 3HNO_3.$$

Das Verfahren ist außer in England, wo es in Waltham Abbey und in Privatfabriken eingeführt ist, auch in Belgien und Italien[1]) im Gebrauch.

Die manchmal schwierige Abscheidung des Nitroglycerins, die eine beträchtliche Verzögerung des Betriebes mit sich bringt, sucht man neuerdings durch verschiedene Zusätze zu beschleunigen. Besonders wirksam sollen in dieser Hinsicht Fluoride[2]) (z. B. 0,002 Proz. Natriumfluorid) sein. Auch Silikate[3]) und flüssige Kohlenwasserstoffe[4]) (z. B. 0,5 bis 2 Proz. Paraffin) sind vorgeschlagen worden. Dem letzteren Zusatz wird allerdings nachgesagt, daß er zu Unglücksfällen Veranlassung gegeben habe[5]).

Versendung. In den Vereinigten Staaten wird das Nitroglycerin nach Munroe und Kibler in ungefrorenem Zustande in großen Mengen transportiert und zum Sprengen von Erdölbrunnen[6]) benutzt. Die Versendung geschieht in blechernen Röhren von 5 bis 15 cm Durchmesser und mehreren Metern Länge auf Wagen.

Um diesen sonst verbotenen[7]) Transport, wo ein solcher nötig wird, ungefährlich zu machen, hat man das Nitroglycerin manchmal mit Aceton gemischt[8]). Zuerst hatte Nobel[9]) für diesen Zweck Methylalkohol vorgeschlagen. Zur Trennung des Nitroglycerins von diesen Lösungsmitteln versetzt man mit Wasser, scheidet ab, wäscht drei- bis viermal mit Wasser nach und filtriert durch Asbest.

---

1) Molinari u. Quartieri, „Notices sur les explosifs en Italie", p. 149.

2) Vgl. Amer. Pat. 804 817 (1904); Brit. Pat. 20 310 (1905); D. R.-P. Nr. 181 489 (1905); Brit. Pat. 14 586 (1912); D. R.-P. Nr. 283 330 (1912).

3) D. R.-P. Nr. 249 573 (1911); Brit. Pat. 14 586 (1912); D. R.-P. Nr. 283 330 (1912).

4) Brit. Pat. 13 562 (1904); D. R.-P. Nr. 171 106 (1904).

5) Vgl. Soddy, Arms a. explos. **19**, 107 (1911).

6) Vgl. auch Witt, Prometheus **21**, 757 (1910).

7) Vgl. auch Brunswig, „Explosivstoffe", engl. Übersetzung. New York 1912, S. 263.

8) Vgl. Williams, Journ. Frankl. inst. **147**, 208 (1899).

9) Stinde, Hamb. Gewerbebl. 1866, Nr. 21, nach Dingl. polyt. Journ. **180**, 491 (1866); Seely, Scient. amer. **14**, 410 (1866); Chem. news **14**, 35 (1866); Kgl. Oberbergamt Dortmund, „Anweisung über Aufbewahrung usw.", Berggeist, 1868, Nr. 1, nach Dingl. polyt. Journ. **187**, 269 (1868).

Im Fabrikbetrieb selbst transportiert man das Nitroglycerin auf kurze Entfernungen in Blei- oder Aluminiumrohrleitungen (s. S. 156), sonst in Guttapercha- oder Aluminiumkannen.

Produktion. Die Fabrikation von Nitroglycerin hat in der letzten Zeit ganz beträchtlich an Umfang zugenommen. So betrug die Produktion in den Vereinigten Staaten [1])

im Jahre 1902 . . . 16 100 000 kg,

von denen 1 640 000 kg auf den Markt gebracht, der Rest auf Dynamite verarbeitet wurde,

im Jahre 1904 . . . 23 600 000 kg und
„ „ 1909 . . . 45 000 000 „ Nitroglycerin.

Eigenschaften.

Chemisches Verhalten. Das Nitroglycerin hat die Konstitutionsformel:

$$\begin{array}{l} CH_2(O.NO_2) \\ | \\ CH\ (O.NO_2) \\ | \\ CH_2(O.NO_2). \end{array}$$

Es ist in chemisch reinem Zustande eine farblose, in technisch reinem Zustande eine mehr oder weniger gelblich gefärbte, in trockenem Zustande eine klare ölige Flüssigkeit von schwachem süßlichem Geruch und erst süßlichem, dann brennendem Geschmack.

Das Nitroglycerin ist im Wasser fast unlöslich; es lösen sich davon 0,13 bis 0,16 Proz. bei 15° [2]). Ebenso ist es schwer löslich in Schwefelkohlenstoff (0,8 Proz.); es löst sich aber in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln, besonders in Methylalkohol und Benzol (100 Proz.), in Äther, Chloroform, Eisessig in jedem Verhältnis, in Äthylalkohol und verdünnter Essigsäure, je nach dem Wassergehalt (in abs. Alkohol zu 25 Proz.). Es ist ferner löslich in fetten Ölen, namentlich bei Gegenwart von Nitroverbindungen [3]), in Phenol, Toluol, Nitrobenzol usw. und in Schwefelsäure [4]); in Salpetersäure nur in der Wärme. Über die Löslichkeit des Nitroglycerins in Mischsäure verschiedener Zusammensetzung und die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen solcher Mischsäure, Nitroglycerin und Glycerinsulfosäure (s. oben) haben Nathan und Rintoul [5]) eingehende Untersuchungen angestellt.

---

[1]) Ber. d. Zensusamtes in Washington 1910, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 37 (1912).

[2]) Vgl. Hay, Mon. scient. **27**, 424 (1885); Will, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 373 (1908).

[3]) Vgl. Girard u. Jooss, Mon. scient. **79**, 684 (1913).

[4]) Tilberg, Oefvers. af akad. förh. **25**, 75 (1868); Journ. f. prakt. Chem. **105**, 254 (1868); Hay, Trans. roy. soc. Edinburgh **32**, 67 (1887); Mon. scient. [3] **15**, 424 (1885); Elliot, School mines quart. **4**, 15 (1883).

[5]) Journ. soc. chem. ind. **27**, 143 (1908).

Durch Alkalien [1]), besonders in alkoholischer Lösung, wird es verseift unter Bildung von Ammoniak und Cyanwasserstoff (Sobrero), Alkalinitrat und -nitrit, -formiat, -acetat und -oxalat, Aldehyd u. a. Noch energischer wirken Schwefelalkalien [2]). Schwerer wird es von Säuren (Salz- und Schwefelsäure) angegriffen. Auch beim Kochen mit Wasser wird es teilweise verseift.

Über die physiologische (giftige) Wirkung des Nitroglycerins, die bereits dem Erfinder Sobrero [3]) bekannt war, hat Weinberg [4]) eine eingehende Studie veröffentlicht, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden kann.

Flüchtigkeit. Das Nitroglycerin verflüchtigt sich schon bei 70° merklich; in feuchter Luft bei noch niedrigerer Temperatur (20 bis 40°), da es mit Wasserdämpfen flüchtig ist [5]). Der Dampfdruck soll nach Marshall [6]) bei 70° 0,051 cm, bei 18° 0,001 mm Quecksilber betragen, doch wird dies von Chiaraviglio und Corbino [7]) bestritten, nach denen der Dampfdruck bei 25° kleiner als 0,00012 mm Quecksilber ist. Später wird dann auch von Marshall und Peace [8]) der Dampfdruck

bei	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	93,3°
zu	0,00025	0,00083	0,0024	0,0072	0,0188	0,043	0,098	0,29 mm

angegeben. Zur Bestimmung wurde an Stelle von flüssigem Nitroglycerin pulverisiertes Cordit verwandt, durch das bei der bestimmten Temperatur eine bestimmte Menge Luft gesaugt wurde. Aus dem Gewichtsverlust des Cordits und der Menge des aus der abgeführten Luft kondensierten

---

[1]) Tilberg, Hay, a. a. O.; Vignon u. Bay, Bull. soc. chim. [3] **29**, 26 (1903); Compt. rend. **135**, 507 (1902); Silberrad u. Farmer, Journ. chem. soc. **89**, 1759 (1906); Berl u. Delpy, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 1421 (1910), sowie die dort angegebene Literatur.

[2]) De Vrij, Hay, a. a. O.; Bloxam, Chem. news **47**, 169 (1883) (Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalien); Mills, Journ. chem. soc. **17**, 153 (1864) (Jodwasserstoff); Beckerhinn, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **2**, 42 (1871) (Ozon).

[3]) Vgl. auch Schuchard, Zeitschr. f. prakt. Heilkunde u. Medizinalw. (1866), Heft 1, nach Dingl. polyt. Journ. **180**, 406 (1866); Bokorny, Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 337; Law, Trans. med. soc. 1889.

[4]) Dissert. Göttingen 1910 u. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 427 (1911); vgl. auch dort über die übrige medizinische Literatur.

[5]) Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **7**, Not. 117 (1876); Wehrhahn, Chem.-Ztg. **20**, 706 (1896); Exler, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **35**, 1147 (1904), vgl. auch Nyström, Schmidts Jahrbücher **137**, 164, nach Weinberg, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 431 (1911); Scoville, Journ. ind. eng. chem. **7**, 1054 (1915) (Haltbarkeit von medizin. Tabletten).

[6]) Journ. soc. chem. ind. **23**, 157 (1904); Journ. chem. soc. **89**, 1350 (1906) u. Proc. chem. soc. **29**, 157 (1913).

[7]) Gazz. chim. ital. **43**, II, 390 (1913); Atti r. accad. Linc. Roma [3] **23**, I, 37 (1914), **24**, I, 247, 361 (1915), II, 120 (1915) (Apparat); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 156 (1915).

[8]) Journ. chem. soc. **109**, 298 (1916).

Nitroglycerins ergaben sich dann die angegebenen Werte. Chiaraviglio und Corbino[1]) weisen demgegenüber auf die Vorzüge der von ihnen früher benutzten Methode von Langmuir hin.

Bei der freiwilligen langsamen Zersetzung entstehen ähnliche Produkte wie bei der Zersetzung der Nitrocellulose[2]) (s. S. 148).

Verhalten beim Erhitzen. Das Nitroglycerin ist nicht sehr leicht entzündlich und brennt in größeren Mengen, wenn keine Anreicherung der Wärme infolge der exothermischen Zersetzungsreaktion, sowie durch Strahlung und Leitung stattfinden kann, ruhig ab[3]); wo dies dagegen der Fall ist, z. B. beim Abbrennen in eisernen Gefäßen, namentlich in größeren Mengen, kann leicht eine Detonation eintreten. In kleineren Mengen vorsichtig erwärmt, kann es, jedoch nicht ohne Zersetzung, verdampft werden.

Das Nitroglycerin detoniert mit scharfem Knall beim raschen Erhitzen auf 180° [Nobel][4]). Bei langsamem vorsichtigem Erwärmen kann man, wie oben erwähnt, geringe Mengen davon zum Verdampfen bringen, so daß infolge des Wärmeverbrauchs keine Überhitzung und Detonation, sondern nur Zersetzung unter Ausstoßen roter Dämpfe oder Verbrennung eintritt. Auf diesen Umstand ist das von Champion[5]) beobachtete verschiedene Verhalten des Nitroglycerins bei höheren Temperaturen zurückzuführen, und ebenso ergeben sich daraus die bei der Bestimmung der Verpuffungstemperatur auftretenden Verschiedenheiten (siehe S. 290). Nach der allgemein üblichen Methode erhält man eine Verpuffungstemperatur von 200 bis 205°. Nach den Untersuchungen von Snelling und Storm[6]) beträgt jedoch bei der so ermittelten Badtemperatur die Temperatur des Nitroglycerins selbst 215 bis 222°; der Unterschied rührt von der Zersetzungswärme des Nitroglycerins her. Man muß somit aus den obigen Angaben den Schluß ziehen, daß unter den gegebenen Bedingungen schon bei 180° die Zersetzungsgeschwindigkeit des Nitroglycerins so groß ist, daß Selbsterhitzung und Verpuffung eintritt.

Physikalische Eigenschaften. Über die weiteren Eigenschaften sind in den letzten Jahren einige wichtige Arbeiten erschienen, die namentlich bezüglich des physikalischen Verhaltens Aufklärung gebracht haben:

---

1) Gazz. chim. ital. **46**, I, 368 (1916).

2) Gladstone, Brit. assoc. rep., 1858, not. and abstr., p. 52; Warren de la Rue u. Müller, Lieb. Ann. **109**, 122 (1859).

3) Nobel, Dingl. polyt. Journ. **177**, 167 (1865), **180**, 243 (1866).

4) Dingl. polyt. Journ. **178**, 349 (1865); vgl. auch Hagen, Rep. anal. Chem. **6**, 29 u. 45 (1886).

5) Compt. rend. **73**, 42 (1871).

6) Bur. of mines, Techn. pap. **12**, 1912; vgl. auch dort die übrige Literatur, sowie früher Turley, Berg- u. hüttenmänn. Ztg. 1864, Nr. 10; 1865, Nr. 44, nach Dingl. polyt. Journ. **171**, 443 (1864); ferner ebenda **178**, 349 (1865); Kopp, Compt. rend. **63**, 189 (1866); Kern, Chem. news **31**, 153 (1875); Hagen, Rep. anal. Chem. **6**, 45 (1886) u. Wagn. Jahresber. **32**, 331 (1886).

Das spezifische Gewicht des chemisch reinen Nitroglycerins wurde vom Verfasser zu 1,5995 (15°/15°) gefunden. Es liegt dieser Wert dem früher von Beckerhinn[1]) ermittelten von 1,5991 und auch dem allgemein angenommenen von 1,60 sehr nahe. In festem Zustande soll es nach Beckerhinn ein spezifisches Gewicht von 1,735 (+ 10°) haben, was mit den Angaben von Mowbray über die Kontraktion ($\frac{1}{12}$) beim Gefrieren übereinstimmt; doch bedarf dieser Wert einer Nachprüfung.

Der Brechungsindex ist nach Marpmann[2]) $[n] D = 1{,}474$.

Das Nitroglycerin besitzt nach Untersuchungen des Verfassers[3]) zwei Erstarrungspunkte. Es ist monotrop allotropisch. Für chemisch reines Nitroglycerin liegt der erste Erstarrungspunkt bei + 2,1°, der zweite bei + 13,2°. Für technisches Nitroglycerin liegen die Punkte entsprechend niedriger. Die niedrig schmelzende Modifikation ist die labilere, sie läßt sich leicht in die höher schmelzende umwandeln. Als Schmelzpunkt wurde bei der labilen Modifikation + 2,8°, bei der stabilen + 13,5° gefunden. Hibbert[4]), der diese Untersuchungen fortgesetzt hat, gibt als Erstarrungspunkte + 1,9° und + 13,0°, als Schmelzpunkte + 2,0° und + 13,2° an.

Die geringen, von den beiden Beobachtern gefundenen Unterschiede sind praktisch belanglos, sie lassen sich unter Voraussetzung gleich reiner Produkte durch die verschiedene Art der Ablesung erklären. Was im besonderen das Temperaturintervall zwischen Erstarrungs- und Schmelzpunkt betrifft, so wird ein solches auch bei den reinsten Substanzen stets gefunden, wenn man als Schmelzpunkt den Punkt betrachtet, bei dem die ganze Masse geschmolzen ist. Das Intervall ist in Wirklichkeit nicht vorhanden, sondern nur in der technischen Art der Ausführung der Schmelz- und Gefrierpunktsbestimmung begründet, da im einen Falle das Medium eine höhere, im anderen eine niedrigere Temperatur hat, als der zu prüfende Stoff. Die Höhe beider Punkte ist also von der Temperatur des umgebenden Mediums abhängig. Während aber der Erstarrungspunkt unter den gegebenen Bedingungen bei reinen Substanzen stets scharf bis auf 0,1° zu bestimmen ist, bekommt man bei der Schmelzpunktsbestimmung immer ein mehr oder weniger breites Schmelzgebiet, das um so breiter ist, je unreiner das Produkt ist. In gleichem Sinne wird auch das Intervall zwischen Erstarrungs- und Schmelzpunkt größer.

---

[1]) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien, 2. Abt., **73**, 235 (1876); Wagn. Jahresber. **22**, 481, (1876); vgl. auch Perkin, Journ. chem. soc. **55**, 685 (1889).

[2]) Apoth.-Ztg. **7**, 312 (1892).

[3]) Kast, VI. intern. Congr. f. angew. Chem., Rom 1906, **2**, 557 (1907); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 225 (1906); vgl. auch Nauckhoff, Tekn. tidsskrift **40**, 177 (1910); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 124 (1911).

[4]) VIII. intern. Congr. f. angew Chem., New York 1912, **4**, 37; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **9**, 83 ff. (1914).

Einige weitere physikalische Eigenschaften[1]), wie spezifische Wärme, latente Schmelzwärme usw., sind zuerst durch die Untersuchungen von Beckerhinn[2]), später auf sicherer Grundlage von Nauckhoff[3]), der außerdem das Kristallisationsvermögen bestimmt

Fig. 32.

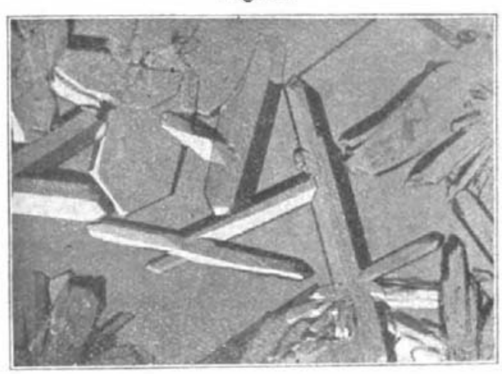
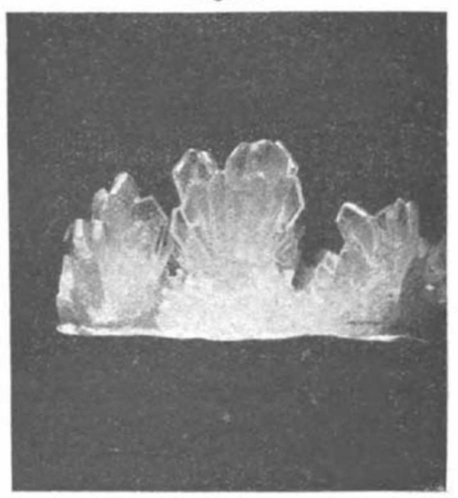


Fig. 33.



Kristallformen von stabilem Nitroglycerin.

hat, und schließlich von Hibbert und Fuller[4]) zahlenmäßig festgelegt worden. Nach den letztgenannten Untersuchungen beträgt die Schmelz-

---

[1]) Über das magnetische Rotationsvermögen vgl. Perkin, Journ. chem. soc. **55**, 685 u. 726 (1889); über Siedepunkte von Nitroglycerinlösungen vgl. Hyde, VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., New York 1912, **4**, 59.

[2]) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien, 2. Abt., **72**, 759 (1875) und a. a. O.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 11 u. 53 (1905); Tekn. tidsskrift **40**, 177 (1910); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 124 (1911).

[4]) Journ. amer. chem. soc. **35**, 978 (1913); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **9**, 87 (1914).

wärme der labilen Modifikation 5,2 cal, diejenigen der stabilen 33,2 cal. Diese großen Unterschiede in der Wärmetönung bilden eine Stütze für die vom Verfasser (a. a. O.) ausgedrückte Ansicht, daß die Möglichkeit der Umwandlung von der labilen in die stabile Modifikation auf die Empfindlichkeit und damit die Handhabungssicherheit des gefrorenen Nitroglycerins von Einfluß ist.

Fig. 34.

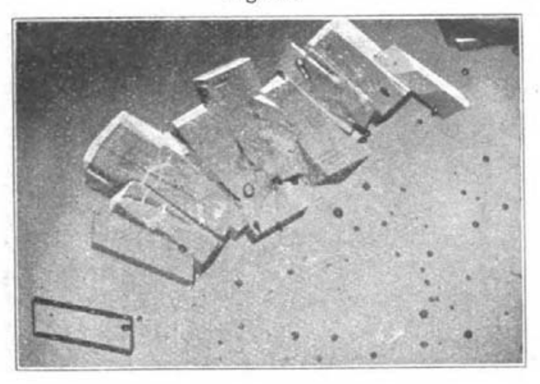
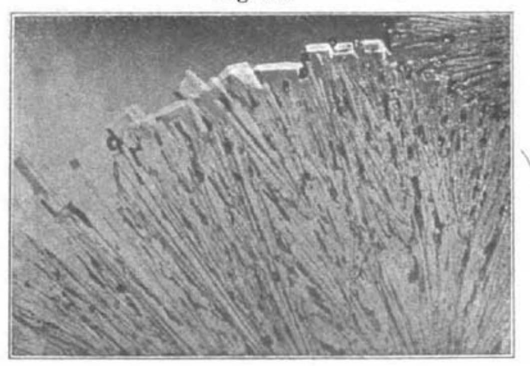


Fig. 35.



Kristallformen von labilem Nitroglycerin.

Die Kristallform für das stabile Produkt ist von Flink (siehe Nauckhoff), für das labile von Hibbert[1]) ermittelt worden; die erstere (siehe Fig. 32 und 33) gehört dem bipyramidalen rhombischen, die letztere dem triklinen (siehe Fig. 34 und 35) System an.

Anwendung. Das Nitroglycerin wird in jährlich immer größeren Mengen zur Herstellung von Sprengmitteln, die von 4 bis 92 Proz. Nitroglycerin enthalten können, hergestellt. Die zweite Anwendungsart ist die Herstellung von rauchschwachem Kriegspulver, das zwar gleichfalls in steigenden Mengen von einzelnen Ländern (von England und Japan ausschließlich) verwendet, dessen Nitroglyceringehalt aber immer mehr

[1]) Siehe Anm. 4 a. v. S.

herabgesetzt wird. So enthielt das frühere englische Cordit 58 Proz., das Ballistit 50 Proz., während das jetzige Cordit 30 und einige neuere Pulver sogar nur 25 Proz. Nitroglycerin enthalten.

In geringeren Mengen wird es für medizinische Zwecke gebraucht.

b) Glycerindinitrate[1], $C_3H_6 . OH(O . NO_2)_2$.

Von den anderen Salpertersäureestern des Glycerins ist das Dinitrat bereits im Jahre 1865 von Liecke[2], das Mononitrat im Jahre 1879 von Hanriot[3] dargestellt worden. Die Angaben über die Eigenschaften dieser Nitrate sind jedoch nicht zuverlässig. Erst im Jahre 1903 hat Mikolajczak[4] das Dinitrat in größerem Maßstabe hergestellt und als Ersatz für das Trinitrat empfohlen. Es sollte gegenüber diesem unempfindlicher, stabiler und ungefrierbar sein[5].

Darstellung. Nach Mikolajczak[6] läßt man in 10 Tle. Glycerin unter Abkühlung 33 Tle. Salpetersäure (1,50) einfließen und längere Zeit stehen. Dann verdünnt man mit 10 Tln. Wasser und neutralisiert die überschüssige Säure. Es scheidet sich das Dinitrat als Öl ab, wenn das spezifische Gewicht der Lösung 1,58 beträgt. Die Salzlaugen kann man durch Versetzen mit Ammonsulfat in Ammonnitrat überführen, was man auch durch unmittelbares Neutralisieren mit Ammoniak[7] oder Ammoncarbonat[8] erreichen kann.

Nach Will, Haanen und Stöhrer[9] ist dieses Verfahren nicht ungefährlich, da leicht Zersetzung eintritt. Man nitriert[10] daher besser in ähnlicher Weise, wie bei der Nitroglycerinherstellung unter Verwendung einer verdünnteren Säure (22,5 Tle. HNO_3, 67,5 Tle. H_2SO_4 und 10 Tle. H_2O), von der man 500 Tle. auf 100 Tle. Glycerin nimmt. Dann wird das ausgeschiedene Glycerintrinitrat entfernt, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Soda neutralisiert und der Äther verdampft.

Andere Verfahren beruhen auf der Denitrierung des Trinitrats mit Schwefelsäure[11], auf der Darstellung aus Glycerinsulfosäure[12] und auf

[1] Literatur: Escales, „Nitroglycerin usw.“, S. 39 u. 180.

[2] Mitt. d. Hannov. Gew.-Ver. (1865), S. 214, nach Dingl. polyt. Journ. **179**, 157 (1866).

[3] Ann. chim. phys. [5] **17**, 118 (1879).

[4] Franz. Pat. 341911 (1904).

[5] Glückauf **40**, 629 (1904); Schreiber, Der Bergbau **17**, Nr. 45 (1904); Heise, ebenda **20**, Nr. 35 (1907).

[6] Vgl. auch Pütz, D. R.-P. Nr. 225377 (1903).

[7] Amer. Pat. 879899 (1908).

[8] D. R.-P. Nr. 210558 (1908).

[9] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 1110 (1908); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 324 (1908).

[10] D. R.-P. Nr. 181385 (1904).

[11] D. R.-P. Nr. 175751 (1904).

[12] Vgl. Escales, „Nitroglycerin usw“, S. 182 u. 184; Brit. Pat. 21116 (1907).

der Herstellung von Gemischen von Di- und Trinitrat[1]). Die Reinigung soll durch Umkristallisieren des Dinitroglycerinhydrats (s. unten) vorgenommen werden[2]).

Das Unschädlichmachen der Abfallaugen bereitet bei der Fabrikation im großen Schwierigkeiten.

Eigenschaften. Die Darstellung des Dinitrats ist nach vorstehendem wesentlich umständlicher als diejenige des Trinitrats. Auch ist die Reinigung wegen der Wasserlöslichkeit viel schwieriger, so daß es nur schwer gelingt, ein säurefreies und damit stabiles Produkt herzustellen. Allerdings tritt eine gefährliche Selbstzersetzung weniger leicht ein, offenbar weil die dritte, nicht abgesättigte Hydroxylgruppe die entstehenden nitrosen Dämpfe zu binden vermag.

Eine genauere Untersuchung des Dinitrats oder vielmehr des Gemisches der beiden isomeren Ester, die gleichzeitig bei der Nitrierung entstehen, haben Will u. a. (a. a. O.) vorgenommen. Nach diesen Untersuchungen ist das spezifische Gewicht des Gemisches 1,47 bei 15°. In trockenem Zustande kristallisiert es noch nicht bei — 38°. Unter 15 mm Druck destilliert es bei 146° fast unzersetzt. In Wasser von 15° lösen sich davon 8 Proz., bei 50° 10 Proz. Andererseits nimmt das Produkt selbst 3 Proz. Wasser unter Bildung eines Hydrates aus der Luft auf; es ist somit hygroskopisch[3]). Es ist ferner in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure löslich, durch konzentrierte Schwefelsäure wird es denitriert. Von organischen Lösungsmitteln wird es gelöst, wie das Trinitrat, jedoch weniger als dieses von Benzol. Kollodiumwolle wird sehr gut gelatiniert.

Die beiden isomeren Ester kann man voneinander trennen, wenn man das 3 Proz. Wasser enthaltende Hydrat ($3\,C_3H_6O_7N_2 + H_2O$) der Kristallisation unterwirft. Es kristallisiert dann das α-Dinitroglycerin „K“:

$$\begin{array}{l} CH_2\ .O.NO_2 \\ CH\ \ .OH \\ CH_2O.NO_2 \end{array}$$

aus, während das β-Dinitroglycerin „F“:

$$\begin{array}{l} CH_2.O.NO_2 \\ CH\ .O.NO_2 \\ CH_2.OH \end{array}$$

flüssig bleibt.

Das Hydrat von „K“ schmilzt bei 26° und ist in Wasser und Benzol leicht löslich. Bei 40° verliert es das Kristallwasser, ebenso wie das flüssige Hydrat von „F“.

---

[1]) Mikolajczak, Franz. Pat. 349 078 (1904); Brit. Pat. 27 706 (1904).

[2]) D. R.-P. Nr. 210 990 (1907).

[3]) Vgl. auch Blochmann, Der Bergbau **18**, Nr. 48 (1905).

Das trockene Dinitrat ist gegen Schlag etwas unempfindlicher als das Trinitrat. Sehr unempfindlich ist das wasserhaltige Produkt. Beim Erhitzen über freier Flamme detoniert es wie das Trinitrat.

Das Dinitroglycerin besitzt somit nicht in allen Punkten die von Mikolajczak hervorgehobenen günstigen Eigenschaften, und es schließen seine Hygroskopizität und Wasserlöslichkeit sowie der hohe Schmelzpunkt der Hydrate seine Verwendung als Zusatz für Schießmittel überhaupt aus und schränken seine Anwendung zur Herstellung von Sprengmitteln wesentlich ein [1]).

Über die Eigenschaften des **Monoglycerinnitrats** vgl. gleichfalls die Abhandlung von Will u. a.

Ähnlich dem Dinitrat zusammengesetzt ist das aus dem durch längeres Erhitzen von Glycerin erhaltenen Diglycerin dargestellte **Tetranitrodiglycerin** [2]), das als Mittel zur Herabsetzung des Gefrierpunktes von Nitroglycerin vorgeschlagen worden ist und auf dessen Anwesenheit im gewöhnlichen Nitroglycerin vermutlich die schwere Gefrierbarkeit gewisser Nitroglycerinsorten zurückzuführen ist (s. S. 152).

c) **Dinitrochlorhydrin** (Monochlordinitroglycerin, Monochlordinitrin), $C_3H_5 . Cl . (O . NO_2)_2$.

Von allen Mitteln, die zur Herstellung ungefrierbarer Dynamite vorgeschlagen worden sind, hat sich nur das Dinitrochlorhydrin größere Bedeutung verschafft.

Das Dinitrochlorhydrin wurde zuerst von Henry [3]) dargestellt. Es hat die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH\ . O . NO_2 \\ | \\ CH_2 . O . NO_2 \end{array}$$

Als Sprengstoffzusatz wurde es zuerst von Volney [4]), als Mittel zur Herstellung ungefrierbarer plastischer Sprengmittel von der Deutschen Sprengstoff-Akt.-Ges. [5]) vorgeschlagen.

---

[1]) Vgl. auch Guttmann, Chem.-Zeitschr. **5**, 175 (1905); Hupfer, Der Bergbau **20**, Nr. 43 (1907) und im Gegensatz dazu Volpert, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 168 (1906); Schüpphaus, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 405 (1909).

[2]) Wohl, D. R.-P. Nr. 58957 (1890); Will u. Stöhrer, VI. intern. Congr. für angew. Chem., Rom 1906, **2**, 549; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 231 (1906); D. R.-P. Nr. 181754 (1906); Brit. Pat. 6314 (1906).

[3]) Compt. rend. **70**, 860 (1870); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 347 (1870); Lieb. Ann. **155**, 165 (1870).

[4]) Amer. Pat. 249 490 (1881); vgl. auch Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 456 (1909); **5**, 361 (1910).

[5]) D. R.-P. Nr. 183 400 (1904); Belg. Pat. 185 513 (1905); vgl. auch Westf.-Anh. Sprengst.-Akt.-Ges., Belg. Pat. 182 706 (1904); 185 454 (1905); Schweiz. Pat. 40 469 (1907).

Fabrikation. Das Dinitrochlorhydrin kann durch Nitrieren des Monochlorhydrins in ganz ähnlicher Weise wie das Trinitroglycerin für sich und im Gemisch mit diesem erhalten werden. Auch in seiner Unlöslichkeit im Wasser entspricht es diesem, so daß ein Eingehen auf seine Fabrikation und Reinigung überflüssig ist.

Eigenschaften[1]). Das Dinitrochlorhydrin ist in reinem Zustande eine wasserklare Flüssigkeit, dünnflüssiger als Nitroglycerin. Das technische Produkt ist gelblich gefärbt. Es besitzt einen schwachen ätherartigen Geruch und hat ähnliche physiologische Wirkungen wie das Nitroglycerin.

In organischen Lösungsmitteln ist es löslich, aber unlöslich in Wasser und Säuren. Es ist mit Nitroglycerin mischbar und gelatiniert Kollodiumwolle wie dieses.

Beim langsamen Erhitzen im Reagenzglas beginnt es bei 140 bis 145° unter Entwickelung roter Dämpfe sich zu zersetzen, bei 160 bis 170° fängt es an zu destillieren und verpufft wie Nitroglycerin bei 190 bis 205°. Beim Entzünden kommt es nicht zur Detonation, so daß selbst größere, in Blechkannen verpackte Mengen im Feuer ohne Explosion abbrennen [2]). Es unterscheidet sich dadurch wesentlich vom Nitroglycerin, was auch der Grund dafür ist, daß es zum Eisenbahntransport in Deutschland zugelassen ist. Unter 60 mm Druck destilliert es nach Versuchen des Verfassers, jedoch nicht unzersetzt, bei 145°; unter 20 mm destilliert es bei 131°; unter 16 mm bei etwa 100°, aber auch hier nicht ohne schwache Zersetzung.

Das spezifische Gewicht bei 15° liegt nach Bestimmungen des Verfassers je nach der Reinheit zwischen 1,538 und 1,543.

Gegen Schlag ist es unempfindlicher als Nitroglycerin, dabei kommt ihm bei der praktischen Handhabung noch der Umstand zugute, daß es verhältnismäßig dünnflüssig ist, sich deshalb in dünne Schichten ausbreitet und dem Stoß leicht ausweicht. Der Verfasser hat gefunden, daß

		mit einem 2 kg-	10 kg-Fallgewicht	
Nitroglycerin (flüssig)	bei	4 bis 10 cm	2 cm	Fallhöhe
„ (stabil erstarrt) . . .	„	15 cm	3 „	„
Dinitrochlorhydrin (flüssig)	„	10 bis 20 cm	8 bis 10 cm	„
75 proz. Gurdynamit aus Nitroglycerin	„	8 cm	2 cm	„
75 proz. Gurdynamit aus Dinitrochlorhydrin	„	15 bis 30 cm	6 bis 8 cm	„

zur Explosion kommt. Während aber das Nitroglycerin mit sehr kräftigem Knall detoniert, entzündet sich beim Dinitrochlorhydrin nur ein ganz geringer Teil mit schwachem Geräusch. Ebenso explodiert das Gur-

[1]) Vgl. auch Franz. Pat. 352 750 (1905); Röwer, VI. intern. Congr. f. angew. Chem., Rom 1906, 2, 541; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 229 (1906); Hupfer, Der Bergbau **20**, Nr. 43 (1907).

[2]) Vgl. Lenze, VI. intern. Congr. f. angew. Chem., Rom 1907, **2**, 548.

dynamit aus Dinitrochlorhydrin mit viel schwächerem Geräusch als dasjenige aus Nitroglycerin.

Eine bei der Prüfung auf Schlagempfindlichkeit regelmäßig auftretende Erscheinung ist, daß das Dinitrochlorhydrin unter dem schweren Fallgewicht verhältnismäßig weniger empfindlich erscheint, als unter dem leichteren. Es erklärt sich dies dadurch, daß die Flüssigkeit dem kürzeren Schlag des kleineren Gewichtes weniger leicht ausweichen kann.

Die Sprengwirkung im Normalbleicylinder wurde beim

75 proz.	Nitroglycerin-Gurdynamit	zu 300 ccm
75 „	Dinitrochlorhydrin-Gurdynamit	„ 235 „

gefunden.

Das technische Dinitrochlorhydrin enthält die beiden isomeren Produkte:

Dinitro-α-chlorhydrin	Dinitro-β-chlorhydrin
$CH_2.Cl$	$CH_2.O.NO_2$
$CH\ .O.NO_2$	$CH\ .Cl$
$CH_2.O.NO_2$	$CH_2.O.NO_2$

in wechselnden Mengen, was zur Folge hat, daß auch der Erstarrungspunkt und die Gefrierbarkeit verschieden sind. Dies ist auch der Grund, daß es noch schwieriger als Nitroglycerin erstarrt und praktisch, nämlich in Mischung mit Nitroglycerin [1]), als ungefrierbar bezeichnet werden kann. Über den Grad der Gefrierpunktserniedrigung von Nitroglycerin durch Zusatz von Dinitrochlorhydrin sind vom Verfasser Untersuchungen mit einem verhältnismäßig reinen Dinitro-α-chlorhydrin (Erstarrungspunkt + 1,6°) angestellt worden. Danach erniedrigt ein Zusatz von 10 bis 12 Proz. die Gefriertemperatur um etwa 4 bis 6°, ein Zusatz von 30 Proz. um etwa 10 bis 12°. Bei höheren Zusätzen behielt jedoch die Mischung eine breiartige Beschaffenheit, eine vollständige Erstarrung trat erst bei noch weiter erniedrigter Temperatur ein.

Das reinste vom Verfasser [2]) hergestellte Dinitro-α-chlorhydrin hatte bei einem spezifischen Gewicht von 1,541 einen Erstarrungspunkt von + 5°. Andere Produkte besaßen Erstarrungspunkte, die bis — 4,5° herabgingen. Dabei war die Reinheit, wie aus nachstehender Zusammenstellung (Tabelle VIII) hervorgeht, nicht wesentlich von dem hochschmelzenden verschieden. Durch Ausfrieren wurde sogar ein Produkt von — 11° Erstarrungspunkt erhalten, während das dabei abgeschiedene feste Produkt einen solchen von + 3,9° besaß. Nach den in der Tabelle VIII zusammengestellten Ergebnissen müßte jedoch entsprechend dem höchsten Schmelzpunkte die Erstarrungstemperatur des reinsten Dinitro-α-chlorhydrins noch über + 7,1° liegen.

Bei der Detonation entwickelt Dinitrochlorhydrin Salzsäure, man muß daher aus hygienischen Gründen den daraus gefertigten Sprengstoffen

[1]) Kast, „Anleitung usw.“, S. 972.

[2]) Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. 1, 226 (1906) und neuere Untersuchungen.

Tabelle VIII. Erstarrungspunkte von Dinitrochlorhydrin.

Sorte	Ausgangsmaterial (Chlorhydrin)		Produkt (Dinitrochlorhydrin)				
	Spez. Gew.	Chlor (Theorie = 32,09 Proz.) Proz.	Spez. Gew.	Chlor (Theorie = 17,71 Proz.) Proz.	Stickstoff (Theorie = 13,97 Proz.) Proz.	Erstarrungspunkt Grad	Schmelzpunkt Grad
I	1,327	30,79	1,543	16,85	13,95	+ 3,5 bis + 4,0	+ 6,5
II	1,327	31,73	1,541	17,54	13,79	+ 5,0	+ 7,0 bis + 7,1
III	1,331	32,64	1,538	17,67	13,78	— 4,5 bis — 4,6	— 1,6 bis — 0,6
IV	—	31,83	1,540	17,29	13,83	+ 2,8 bis + 3,5	+ 5,6 bis + 5,8
III	—		Flüssiges Produkt aus III abgeschieden			etwa — 11	—
III	—		Festes Produkt aus III abgeschieden			+ 3,9	—

Stoffe zusetzen, welche diese Säure zu binden vermögen. Es geschieht dies in der Form von Alkali-(Natrium-)nitrat. Mit diesem Zusatz, der auch aus anderem Grunde (als Sauerstoffträger) beigefügt wird, erreicht man eine erhöhte Wettersicherheit infolge der Bildung von Natriumchlorid.

Auch das Nitroprodukt des Dichlorhydrins, das **Mononitrodichlorhydrin,** $C_3H_5(O.NO_2).Cl_2$, ist als Sprengstoffzusatz für Nitroglycerinsprengstoffe, zum Teil neben dem Dinitrochlorhydrin[1]), empfohlen worden[2]). Dieses gleichfalls zuerst von Henry (a. a. O.) dargestellte Produkt besitzt nach den Untersuchungen des Verfassers ein spezifisches Gewicht von 1,460 bei 15°. Es ist dünnflüssiger als das Dinitroprodukt, weshalb es, um ein Ausschwitzen zu verhüten, nur in kleineren Mengen den Sprengstoffen zugesetzt werden kann. Es zersetzt sich ähnlich wie das Dinitrochlorhydrin beim Erhitzen und verpufft bei 215°. Unter 30 mm Druck destilliert es unzersetzt bei 110°, unter 20 mm Druck ist der Siedepunkt 98°.

d) Andere Ersatzstoffe für Nitroglycerin.

Außer den Nitrochlorhydrinen sollen nitrierte Mischungen von Rohrzucker (siehe S. 151) und Glycerin[3]) als Ersatzmittel für

[1]) Brit. Pat. 17 891 (1906).

[2]) D. R.-P. Nr. 197 404 (1905).

[3]) Brit. Pat. 2836 (1911); Amer. Pat. 1 149 487 (1915); Björkman, Brit. Pat. 2483 (1880) (Glycerin u. Glucose).

Nitroglycerin geeignet sein. Sie werden in den Vereinigten Staaten wegen der hohen Glycerinpreise angewendet und in größeren Mengen hergestellt. Die Nitrierung der Mischung aus Glycerin und Zucker im Verhältnis 80:20, einem Verhältnis, das der Löslichkeit des Zuckers im Glycerin entspricht, bereitet jedoch wegen der schweren Scheidbarkeit beim Waschen einige Schwierigkeit, auch entspricht die erreichte Streckung des Glycerins wegen des Ausbeuteverlustes noch nicht 10 Proz., also noch nicht der Hälfte der angewendeten Zuckermenge.

Weiter sind auch die Nitrate der Glycerinester organischer Säuren[1]) (Ameisensäure, Essigsäure), die Nitroformine und -acetine, insbesondere von Vender[2]) auf ihre Eigenschaften, namentlich zur Herstellung ungefrierbarer Nitroglycerinsprengstoffe, untersucht worden.

Auch die nitrierten Phenyläther des Glycerins[3]) als Verbindungen von Pikrinsäure und Nitroglycerin sollen hier noch erwähnt werden. Praktische Bedeutung kommt ihnen schon deshalb nicht zu, weil sie vermutlich nicht genügend beständig sind (siehe S. 231):

4. Andere nitrierte Alkohole.

Glykolnitrate.

Mehr Erfolg als mit den organischen Glycerinestern hatte man mit den Glykolnitraten (Nitroglykolen), die als Zusatzstoffe an Stelle von Nitroglycerin vorgeschlagen und untersucht worden sind[4]). Das am meisten in Frage kommende **Äthylenglykoldinitrat** [„Nitroglykol“[5])],

$$\begin{array}{l} CH_2(O.NO_2) \\ | \\ CH_2(O.NO_2) \end{array},$$

das in seinen Eigenschaften dem Nitroglycerin nahe kommt, besitzt jedoch diesem gegenüber die Nachteile schwerer Scheidbarkeit bei der Fabrikation und größerer Flüchtigkeit, wodurch die

---

[1]) Über die Verwendung der nicht nitrierten Ester vgl. Schüpphaus, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 406 (1909), sowie Vender, ebenda, S. 456.

[2]) VI. intern. Congr. f. angew. Chem., Rom 1906, **2**, 582; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 21 (1907); D. R.-P. Nr. 209 943 (1906); Brit. Pat. 9791 (1906); Franz. Pat. 372 267 (1906); Schweiz. Pat. 50836 (1910); Amer. Pat. 1 029 519 (1912), sowie Schüpphaus, a. a. O.

[3]) D. R.-P. Nr. 294 813 (1914).

[4]) Vgl. Le Sueur, Journ. ind. eng. chem. **6**, 241 (1914). Über substituierte Glykole (Butylenglykolnitrate) vgl. Hibbert, Amer. Pat. 1 008 333 (1911); Brit. Pat. 4099 (1911).

[5]) Henry, Ann. chim. phys. [4] **27**, 253 (1872); Champion, Compt. rend. **73**, 571 (1871) (Darstellung und Eigenschaften); D. R.-P. Nr. 179 789 (1904); 300 122 (1916); Mém. poudr. salp. **16**, 72 u. 214 (1911/12); **17**, 175 (1913/14); Hough, Amer. Pat. 1 206 223 (1916) (Herstellung, Eigenschaften); Hibbert, Chem. a. met. eng. **19**, 571 (1918) (Vorzüge).

Ausbeute beeinträchtigt und die unangenehmen physiologischen Wirkungen gesteigert werden [1]). In sprengtechnischer Hinsicht kommt in Betracht, daß das spezifische Gewicht nur etwa 1,49 bei 15° [1,48 bei 8°] [2]) beträgt. Sein Energieinhalt ist entsprechend der vollständigeren Verbrennung bei gleichem Gewicht etwas größer als der des Nitroglycerins. Es gefriert schwieriger als dieses.

Nitrierte höhere Alkohole.

Außer dem zweiwertigen Alkohol, dem Glykol und dem dreiwertigen Glycerin sind auch die nächst höheren Homologen in nitriertem Zustande auf ihre Sprengstoffeigenschaften geprüft worden. Es sind dies

das Erythrittetranitrat [„Nitroerythrit"] [3]), $C_4H_6(ONO_2)_4$,
das **Pentaerythrittetranitrat** [„Nitropentaerythrit"] [4]), $C(CH_2)_4(ONO_2)_4$ und
das **Mannithexanitrat** [„Nitromannit"] [5]), $C_6H_8(ONO_2)_6$.

Von diesen drei Nitraten hat jedoch nur das zweite einige Aussicht auf Verwendung [6]), da der Pentaerythrit verhältnismäßig einfach durch Kondensation von Formaldehyd und Acetaldehyd mit Kalk bei Gegenwart von viel Wasser herstellbar ist [7]) und da das Nitrat im Gegensatz zu den anderen beiden genügend stabil und unempfindlich ist. Beim Erhitzen auf 50° zeigt es in zehn Tagen keine Gewichtsabnahme.

Der Nitromannit ist auf seine sprengtechnischen Eigenschaften von Berthelot [8]), Sarrau und Vieille [9]) geprüft worden. Wegen seiner leichten Detonierbarkeit und seiner sonstigen Eigenschaften hat ihn bereits Sobrero als Ersatz des Knallquecksilbers in Zündsätzen empfohlen [10]).

---

1) Über Eigenschaften der Ausgangsstoffe (Äthylenglykol) vgl. Chem. techn. Wochenschr. 1917, S. 253. Über die Darstellung aus Petroleum nach dem „Cracking"-Verfahren vgl. Hibbert, a. a. O.

2) Henry, a. a. O. Über Rotationsvermögen vgl. Perkin, Journ. chem. soc. **55**, 726 (1889).

3) Stenhouse, Lieb. Ann. **70**, 226 (1849); Liedbeck, D. R.-P. Nr. 110289 (1898); Brit. Pat. 27 397 (1898).

4) D. R.-P. Nr. 81 664 (1894); Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **3**, 13 (1896); Ritter v. Herz, Brit. Pat. 11 809 (1913); Stettbacher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 182 (1916).

5) Domonte u. Ménard, Compt. rend. **24**, 89, 390 (1847); Strecker, Lieb. Ann. **73**, 59 (1850); Sokoloff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 688, 698 (1879); Wigner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 956 (1903).

6) D. R.-P. Nr. 265 025 (1912).

7) Vgl. Tollens u. Wigand, Lieb. Ann. **265**, 319 (1891); D. R.-P. Nr. 81 664 (1894).

8) Berthelot, „Sur la force etc." **2**, 204.

9) Mém. poudr. salp. **2**, 126 (1884—1889).

10) Compt. rend. **25**, 121 (1847).

II. Rauchschwache Schießmittel.

Allgemeines.

Die heute in allen Ländern eingeführten rauchlosen Pulver bestehen in der Hauptsache aus organischen Nitraten, und zwar ist es ausschließlich die Nitrocellulose, die die eigentliche Grundlage dieser Pulver bildet. Es hat nicht an Versuchen gefehlt[1]), auch andere rauchschwache Pulversorten, wie die Pikratpulver aus Pikraten, insbesondere Ammonpikrat und Salpeterarten, einzuführen, doch haben sich derartige Mischungen wegen ihrer großen Brisanz keine Bedeutung verschafft.

Mehr Erfolg hatte man mit dem früher zeitweise (1890) in der österreichischen Marine benutzten[2]) Ammonpulver aus Ammoniumnitrat und Kohle[3]). Die Einführung des Nitrocellulosepulvers und gewisse unangenehme Eigenschaften (Hygroskopizität und schwere Entzündlichkeit) taten damals der weiteren Verwendung Abbruch. Erst im Weltkriege gelang es den Bemühungen auf deutscher Seite auf Grund eingehender Versuche des Militärversuchsamts, die auf Anregung von Bergmann ausgeführt wurden, die chemischen und ballistischen Schwierigkeiten zu beseitigen. Unterstützt wurde die Anwendung des Ammonpulvers durch den ungeheuren Bedarf an Rohstoffen. Als Hauptvorteile dieses Pulvers sind die niedrige Verbrennungstemperatur und die damit in Verbindung stehende geringe Korrosion der Geschützrohre und die geringe Neigung zu Mündungsfeuer, als Hauptnachteile die große Hygroskopizität[4]), die sich aber durch geeignete Verpackung und Ladungsanordnung („Laborierung") unschädlich machen läßt, zu erwähnen. Seine Fabrikation geschieht nach Art des Schwarzpulvers durch inniges Vermischen der Bestandteile auf Läuferwerken oder nach Art des Raschits (s. S. 119) oder schließlich durch Zerstäuben eines wässerigen Breies im warmen Luftstrome (s. S. 326).

Die in Deutschland im Kriege hergestellte Menge betrug bis zu 3000 t im Monat.

---

[1]) Vgl. u. a. Abel, Chem. news **61**, 142 ff. (1890).

[2]) Vgl. Knobloch, „Die Munition d. k. u. k. Land- u. Schiffsart. in Tabellen", Pola 1895, Tab. II; Grotowski, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **45**, 638 (1914).

[3]) Vgl. Mayr, „Berichte über Ammonpulvererzeugung", Felixdorf 1896 und Wien 1897; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 401 (1907); Escales, „Das Schwarzpulver", Leipzig 1904, S. 112; Rusch, Mitt. a. d. Geb. d. Seewes. **37**, 33 (1909). D. R.-P. Nr. 303 370 (1917). Vgl. auch D. R.-P. Nr. 303 979 (1917) (Zusatz von Zellpechlauge).

[4]) Vgl. u. a. Noble, „Artillery and explosives", London 1906, p. 424.

Die Verwendung der als Grundmasse oder als Hauptzusatz gleichfalls empfohlenen Stärkenitrate (s. S. 150) ist dagegen wegen der geringen Stabilität dieser Produkte noch nicht möglich gewesen. Daran haben auch die Verhältnisse des Weltkrieges nichts geändert, zumal eine solche Verwendung einen Eingriff in den Nahrungsmittelvorrat bedeutet hätte.

Nach der Verwendungsart hat man vor allem die Kriegs-[1]) und die Jagdpulver zu unterscheiden. Den letzteren nähern sich in ihrer Beschaffenheit die militärischen Exerzier- und Manöverpulver.

Die Jagdpulver usw. unterscheiden sich hauptsächlich durch ihre physikalische Beschaffenheit von den Kriegspulvern. Sie sind wegen der schlechteren Geschoßführung im Lauf (die Manöverpulver außerdem zur Herbeiführung eines starken Knalls) brisanter als die eigentlichen Kriegspulver.

Die Ziel- und die Flobertmunition gehört streng genommen nicht mehr zu den Treibmitteln, weil im Gegensatz zu den Manöverpulvern zur Vermeidung eines starken Knalles schon ganz geringe Mengen davon eine große Arbeit leisten sollen. Diese Pulver enthalten daher meist brisante Sprengstoffe (Knallquecksilber- und ähnliche Sätze) und gleichen in der Zusammensetzung den Zündsätzen.

Beschaffenheit.

Es ist das unbestreitbare Verdienst von Vieille[2]), auf wissenschaftlichem Wege die Bedingungen festgelegt zu haben, unter denen die in früheren Jahren wiederholt ohne Erfolg sowohl in ungelati-

[1]) Literatur: Lepsius, „Das alte und das neue Pulver“, Berlin 1891. Castner, „Das Schießpulver usw.“, Berlin 1892; Coralys, „Les explosifs“, Paris u. Limoges 1892; Pouteaux, „La poudre sans fumée et les poudres anciennes“, Paris 1893; de Bechi, „Explosifs“ in Wurtz, „Dictionnaire de chimie“, 2. Suppl., Paris 1897, p. 732; Bernadou, Proc. U. S. nav. inst. **23**, 493 (1897) u. **24**, 25 (1898); Derselbe, „Smokeles powder, nitrocellulose etc.“, New York 1901; Auzenat, „Le spectateur militaire“ **43**, 289 (1901); Barral, „Grand encyclopédie Paris“ **27**, 477; Sanford, „Nitroexplosives“, London 1906; Exler, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 85 ff. (1906) (Anforderungen, Unterschiede); Engineering **73**, 563 (1902), **91**, 124 (1911) (Patente von Hiram Maxim); Florentin, La technique moderne **5**, 1 u. 57 (1912); Bravetta, Rivista art. e gen. **29** 5 ff. (1912) Juli—August; D. Berthelot, Mém. soc. ing. civ. de France [7] **65**, I, 771 u. II, 395 (1912); Monis, „La poudre B et la marine nationale“, Paris 1912, p. 144; Cabart-Danneville, „La poudre de la guerre et de la marine en France et à l'etranger“, Paris 1912; Buisson, „Le problème des poudres“, Paris 1913: Ziegler, Kriegstechn. Zeitschr. **16**, 145 (1913).

[2]) Mém. poudr. salp. **3**, 9 (1890) (poudre de guerre) und p. 13 (poudre de chasse). Über die Vorgänger des Vieille-Pulvers vgl. Abel, Chem. news **61**, 142 (1890); Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.“, S. 48; Sainçaire, „L'invention de la poudre sans fumée en 1870“, Paris u. Nancy 1912. Über Nitroglycerinpulver vgl. Häussermann, „Alfred Nobel und die Erfindung der Nitroglycerinpulver“, Stuttgart 1904.

niertem[1]) als auch in gelatiniertem[2]) Zustande versuchte Nitrocellulose den Anforderungen an ein Schießmittel gerecht wird. In ihrer gewöhnlichen Form, wie sie beim Nitrieren erhalten wird, ist die Nitrocellulose viel zu brisant, als daß es möglich wäre, die bei der Verbrennung stattfindende Druckentwickelung der Waffe anzupassen. Erst nachdem die Nitrocellulose durch Gelatinierung in einen knetbaren Zustand übergeführt worden ist, der eine mechanische Bearbeitung und damit bei starker Verdichtung eine beliebige Formgebung ermöglicht, gelingt es, die Verbrennung so zu regeln, daß sie verhältnismäßig langsam von der Kornoberfläche aus (nach konzentrischen Schichten) und nicht detonationsartig (als Wellenbewegung durch die Masse) verläuft. Durch schwächere oder stärkere Verdichtung lassen sich die physikalischen Eigenschaften innerhalb gewisser Grenzen abändern. Der kolloidale, physikalisch homogene Zustand macht die gelatinierte Nitrocellulose im Gegensatz zu kristallinischen und physikalisch heterogenen Stoffen (aromatische Nitroverbindungen, Schwarzpulver) besonders widerstandsfähig gegen die gesteigerten Drücke, wie sie in der Waffe auftreten. Das Pulver bewahrt so während der ganzen Verbrennung annähernd seine ursprüngliche Form, und die Pulverstücke werden nicht in kleinere Teilstücke, die eine raschere und unregelmäßige Verbrennung zur Folge haben, zerdrückt[3]).

Durch bestimmte Formgebung und weiterhin durch eine besondere chemische Behandlung des Korns bei der Fabrikation läßt sich die Verbrennungsgeschwindigkeit weiter regeln und eine sogenannte progressive, d. h. eine der Vergrößerung des Verbrennungsraumes während der Vorwärtsbewegung des Geschosses im Rohre entsprechende, mit stetig wachsender Geschwindigkeit vor sich gehende Verbrennung erzielen. Es kann dies wegen der genannten gleichmäßigen Verbrennung und der großen mechanischen Widerstandsfähigkeit des Pulvers in weitgehendstem Maße geschehen. Das rauchschwache Pulver besitzt daher eine viel größere Anpassungsfähigkeit an die verschiedenen Waffen als das Schwarzpulver, sein Druckverlauf bei der Explosion (s. S. 42) kommt dem von der Theorie geforderten wesentlich näher.

---

[1]) Vgl. die Versuche von Schönbein u. Otto nach v. Romocki, „Geschichte usw." **2**, 119 ff.; Séguier u. Clerget, Compt. rend. **23**, 862, 906, 1047 (1846); Susane u. de Mézières, ebenda S. 874; Pelouze, ebenda S. 1022; ferner Arch. f. Off. d. preuß. Art.- u. Ing.-Corps **20**, 242 (1846); Pelouze u. Maurey, Compt. rend. **59**, 363 (1864); Séguier, ebenda S. 373; Abel, Brit. assoc. rep. 1863, nach Journ. soc. arts **11**, 715 (1863); Proc. roy. soc. **13**, 204 (1864); Chem. news **10**, 161 (1864); Brit. Pat. 1102 (1865); Chem. news **14**, 19 u. 20 (1866); Révy, Brit. Pat. 1300 (1865); Darapsky, Dingl. polyt. Journ. **175**, 451 (1865) (nitriertes Holzzeug); Krieg, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. **12**, 584 (1868); Rohne, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 124 (1907).

[2]) Vgl. z. B. Nobel, Franz. Pat. 186801 (1887); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 8 (1918).

[3]) Über den Einfluß der Zerbrechlichkeit rauchlosen Pulvers vgl. Engineering **90**, 562 (1910).

Über den Einfluß der Kornform auf die Verbrennungsgeschwindigkeit ist zu sagen, daß die brennende Oberfläche bei den Blättchen- und Würfelpulvern stetig abnimmt, bei den Röhrenpulvern ungefähr gleich bleibt.

Die geringe Rauchentwickelung [1]), die diese Treibmittel vor dem Schwarzpulver noch auszeichnet, trat anfangs an Bedeutung gegenüber den ballistischen Vorteilen zurück, ist aber heute für die militärischen Schnellfeuerwaffen unentbehrlich. Die Rauchentwickelung, die beim rauchlosen Pulver ohne Zusätze sich nur als leichter, von kondensiertem Wasserdampf herrührender Dunst äußert, ist um so stärker, je mehr anorganische Salze und auch sonstige nicht immer vollständig verbrennende Zusätze vorhanden sind. Besonders ist dies der Fall, wenn diese Zusätze in Form von Kartuschvorlagen angewendet werden.

Als dritter Punkt tritt die Anforderung möglichst geringer primärer und sekundärer Flammenbildung an der Mündung der Waffe bei der modernen Kriegführung mehr und mehr in die Erscheinung, da die leuchtende Flamme bei Nacht, ebenso wie der Rauch bei Tag, den Standort der Truppe verrät. Die primäre Flamme („Feuer aus der Mündung") rührt von dem Pulver selbst her, die sekundäre entsteht durch nachträgliche Verbrennung der noch brennbaren heißen Explosionsgase nach der Vermischung mit Luft („Mündungsfeuer") (s. S. 95).

Ein weiterer Vorteil der rauchlosen Pulver vor dem Schwarzpulver ist der Umstand, daß es durch Nässe in seiner chemischen Zusammensetzung nicht verändert wird. Im Gegensatz dazu wird allerdings die ballistische Gleichmäßigkeit durch Temperatur- [2]) und Feuchtigkeitseinflüsse [3]) mehr beeinflußt [4]) als beim Schwarzpulver [5]).

Auch in der Widerstandsfähigkeit gegen höhere Temperaturen stehen die rauchschwachen Treibmittel dem Schwarzpulver nach. Während dieses praktisch als unbeschränkt haltbar gelten konnte, sind jene aus verhältnismäßig leicht zersetzlichen Stoffen zusammengesetzt, die besondere Maßnahmen bei der Herstellung und Aufbewahrung nötig machen.

Über die durch Einführung des rauchlosen Pulvers hervorgerufene Steigerung der ballistischen Leistung des Infanteriegewehrs [6]) und der Geschütze geben nachstehende Tabellen IX und X Aufschluß [7]).

---

[1]) Über den Einfluß des rauchschwachen Pulvers auf die Kriegführung vgl. Baumgarten-Ollivier, Rev. d'art. **39**, 236 u. 441 (1891/92).

[2]) Vgl. u. a. Cranz u. Rothe, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 330 (1908).

[3]) Für Jagdpulver vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 113 (1908).

[4]) Vgl. u. a. Exler, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 376 (1908).

[5]) Vgl. besonders Riensberg, Kriegstechn. Zeitschr. **19**, 118 (1916).

[6]) Vgl. auch Rohne, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 187 (1906).

[7]) Über eine ausführlichere Zusammenstellung der Abmessungen der Gewehre und Geschosse (Drall usw.) vgl. Keller, Kriegstechn. Zeitschr. **18**, 110 (1915); Gohlke, Schuß u. Waffe **10**, 280 (1917).

Tabelle IX.

Die ballistische Entwickelung des Infanteriegewehres.

	Schwarzpulver			Rauchschwaches Pulver		
	Preußisches Zündnadelgewehr (1841) mit Geschoß von 1855	Französisches Chassepotgewehr 1866	Deutsches Mausergewehr 1871/84	Deutsches Gewehr 1888	Deutsches Gewehr 1895 mit S-Geschoß 1905	Französisches Lebelgewehr 1886/93 mit „balle D“ von 1898
Laufweite . . . . mm	15,43	11,44	11,00	7,90	7,92	8,00
Geschoßkaliber . . . . . . mm	13,6	11,8	11,0	8,1	8,22	8,12
Geschoßgewicht . . . . g	31,0	24,5	25,0	14,7	10,1	12,84
Geschoßlänge . . . . mm	27	25,6	26,0	31,25	27,8	39,28
Pulverladung . . . . g	4,85	5,5	5,00	2,67	3,2	3,1
Querschnittsbelastung . . g/qcm	21,3	25,8	26,3	29,9	20,4	25,6
Anfangsgeschwindigkeit . . m	303	420	447	630	890	737
Maximalgasdruck . . . . Atm.	?	?	1800	3300	3300	3200
Mündungsenergie . . . . mkg	145	215	254	298	400	348
Druckverhältnis	etwa 0,1	?	0,15	etwa 0,25	etwa 0,25	0,28
Größte Zielschußweite (Reichweite des Visiers) . . . m	600	1200	1600	2050	2000	2400
Gesamtschußweite . . . . . m	2000	3000	?	4000	4400	?
Wirksame Schußweite . . . m	800	1800	?	3000	4000	3600
Anzahl gezielter Schüsse in der Minute	5	10	?	20	20—25	?
Bestrichener Raum für 1,7 m Zielhöhe bis . . . . m	315	?	400	525	650	800

Tabelle X.

Ballistische Entwickelung der Geschütze.

	Feldgeschütz			15 cm Geschütze			
	1. Feldk. c/73	Feldkan. 96		15 cm Stahlkanone c/64	lange 15 cm Kanone	15 cm K. L/40 oder in S. L.	
Einführungsjahr	1873	1896		1869	1891	1914	
Seelenweite . . . . cm	7,85	7,7		14,91	14,91	14,91	
Geschoßgewicht (Granate) . kg	5,09	6,85		27,76	42,27	15 cm Gr. 03 50,3	15 cm Hbgr. 16 51,55
Geschoßlänge . . . . . Kaliber	2,8	3,8		2,6	3,2	4,1	4,8
Querschnittsbelastung . . g/qcm	105	147		159	242	288	295
Pulversorte	grobkörn. P. (Schwarzp.)	R. P. 96 (Nitrocellulosep.)	R. P. 05 (Nitrocellulosep.)	Geschützpulver (Schwarzp.)	Grobes Bl. P. 03 (Nitrocellulosep.)	R. P. 05 oder (Nitrocellulosep.)	R. P. c/12 (Nitroglycerinp.)
Pulverladung . . . . kg	1,25	0,57	0,56	2,00	4,0	9,65	11,8
Sprengladung . . . . kg	?	?	?	1,00 (?)	2,8 oder 7,7	3,87	4,8
Maximalgasdruck . . . . Atm.	etwa 1650	etwa 1900		?	1900	3000	
Mittlerer Gasdruck . . . Atm.	735	965		270	854	747	941
Anfangsgeschwindigkeit . . m/s	465	465		299	495	700	
Mündungsenergie . . . . . m/t	56,1	75,4		126	528	1256	1287
Ladedichte	0,78 (0,81?)	0,61	0,60	0,62	0,333	0,61	0,71
Inhalt d. Verbrennungsraumes L	1,55	0,933		3,22	12,0	15,7	
Größte Schußweite . . . . . m	3800	5000		4300	8200	15 600	17 500

Bezeichnung.

Nach der äußeren Form unterscheidet man Korn-, Blättchen-, Scheiben-, Streifen-, Schnur- (englisch Cordit, italienisch Filit), Röhren-, Ring-, Würfel-, Platten-[1]) usw. Pulver[2]), und zwar werden die grobstückigen Pulver für Geschütze, die feinkörnigen für Handfeuerwaffen verwendet. Die Unterschiede gehen so weit, daß für jede Waffe eine besondere Pulverform im Gebrauch ist.

Nach der Art des verwendeten Gelatinierungsmittels kann man die Nitrocellulosepulver in drei Gruppen einteilen, die reinen „Nitrocellulosepulver", die „Nitroglycerinpulver", aus Nitrocellulose und Nitroglycerin bestehend, und die neben anderem aus Nitrocellulose und aromatischen Nitroderivaten (Mono-, Di- und Trinitrobenzol, -toluol, -naphthalin usw.) zusammengesetzten Pulver, wie das Plastomenit[3]), das amerikanische Indurit[4]) u. a.[5]).

Eine besondere Gruppe der rauchschwachen Pulver bilden die nicht gelatinierten und die halb gelatinierten sogenannten Mischpulver. Es sind dies meist Mischungen von Nitrocellulose mit Salpeter, die in Kornform gebracht und mit Stärke und ähnlichen Stoffen verkleistert oder oberflächlich gelatiniert sind. Diese Gruppe nähert sich wieder in ihren Eigenschaften dem Schwarzpulver.

Bei den reinen Nitrocellulosepulvern hat das Gelatinierungsmittel mit der Formgebung seinen Zweck erfüllt und wird wegen seiner Leichtflüchtigkeit nach der Bearbeitung, um eine Änderung der ballistischen Eigenschaften auszuschließen, möglichst vollständig entfernt; bei den anderen beiden Sorten verbleibt das Gelatinierungsmittel (Nitroglycerin und Nitroverbindungen, mit Ausnahme des Nitrobenzols beim Indurit) als wesentlicher Bestandteil in dem Pulver. Das bei niedriger prozentigen und bei Schießwoll-Nitroglycerinpulvern (Cordit) zur besseren Gelatinierung verwendete Aceton wird jedoch gleichfalls entfernt[6]).

Zusätze. Zur Erzielung besonderer Eigenschaften, Erhöhung oder Erniedrigung der Verbrennungsgeschwindigkeit, Erniedrigung der Verbrennungstemperatur, Vermeidung von Ausbrennungen in den Rohren (siehe S. 95), Beseitigung von Mündungsfeuer, Erhöhung der Lager-

---

[1]) Vgl. u. a. Franz. Pat. 478600 (1916).

[2]) Vgl. die Abbildungen in „Schuß u. Waffe" **1**, 6 ff. (1907).

[3]) D. R.-P. Nr. 56946 (1889); Wille, „Plastomenit", Berlin 1898; vgl. auch D. R.-P. Nr. 55650 (1889).

[4]) Munroe, Journ. amer. chem. soc. **18**, 819 (1896); Brit. Pat. 580 (1893); Amer. Pat. 489684 (1893).

[5]) Über die Einteilung der Pulver in einzelne Gruppen und die Anforderungen an solche vgl. Aspinwall, Journ. soc. chem. ind. **19**, 315 (1900). In letzterer Beziehung vgl. auch Williams, Journ. Frankl. inst. **151**, 194 (1901).

[6]) Vgl. auch Eberlein, D. R.-P. Nr. 260604 (1912) (Herstellung poröser Pulver).

beständigkeit u. a. m., werden den rauchschwachen Schießmitteln verschiedene Zusätze beigemengt. Dies geschieht bei den Jagdpulvern mitunter in beträchtlichem, bei den Militärpulvern dagegen mit wenigen Ausnahmen wegen der Bedingung möglichster Rauchlosigkeit nur in beschränktem Umfange.

Mitunter werden diese Zusätze dem Pulver nur vorübergehend einverleibt und nachher durch Lösungsmittel wieder ausgelaugt, wie anorganische Salze (Salpeter) zwecks Hervorrufung einer gewissen Porosität [1]), oder sie werden in Form von Alkali- und Erdalkalicarbonaten neben Fetten usw. getrennt vom Pulver z. B. als „Kartuschvorlagen" [gegen Mündungsfeuer [2])] angewendet.

Als besonders wichtige Zusätze sind im Laufe der Zeit die Stabilisatoren, die zur Erhöhung der Lagerbeständigkeit dienen, erkannt worden. In Frankreich verwendete man zuerst bis zu 8 Proz. Amylalkohol [3]), in Italien Anilin, in Deutschland Diphenylamin, das heute allgemein gebraucht wird. Neben Diphenylamin werden jetzt vielfach auch substituierte Harnstoffe [4]) zugesetzt, symmetrischer Diphenyldimethyl- und -diäthylharnstoff (Centralit) und unsymmetrischer Diphenylharnstoff (Akardit).

Fabrikation [5]).

Die Fabrikation der rauchlosen Pulver ist wegen der geringeren Entzündlichkeit durch Flamme und Funken und wegen der Verarbeitung der Rohmassen in feuchtem Zustande viel ungefährlicher als die des Schwarzpulvers (vgl. auch S. 201). Die Anlage der Fabriken [6]) ist daher auch weniger strengen Bedingungen unterworfen.

a) Nitrocellulosepulver.

Entwässern der Nitrocellulose. Die für Nitrocellulosepulver gebrauchte, aus den Zentrifugen kommende Nitrocellulose befindet sich

---

1) D. R.-P. Nr. 75822 (1892); Brit. Pat. 23105 (1892).

2) Vgl. Dautriche, Compt. rend. **146**, 535 (1908); Franz. Pat. 385769 (1907); Neumann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 145 (1919); vgl. auch über Einführung der Kartuschvorlagen in Frankreich: Art. Monatsh. 1913, S. 73, Januar—Juni.

3) Lheure, Patard, Vieille, Mém. poudr. salp. **15**, 1, 40, 67, 71 (1909/10); Monis, a. a. O., S. 126; Berger, Bull. soc. chim. [4] **11**, VIII (1912); Buisson, a. a. O., S. 41, 115, 131; D. Berthelot, a. a. O., S. 434.

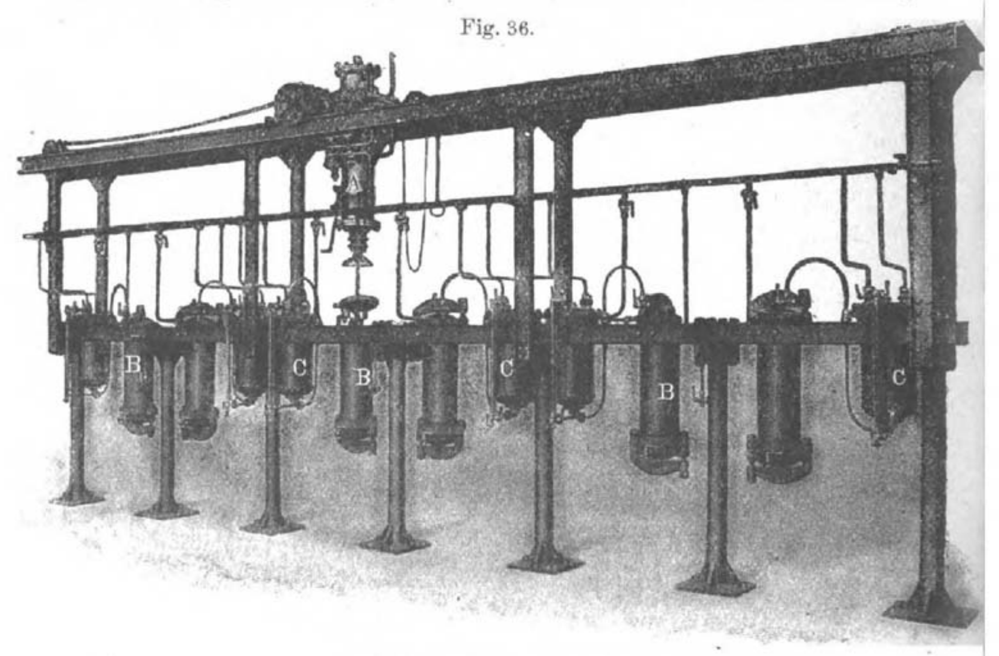
4) D. R.-P. Nr. 194874 (1906). Vgl. auch D. R.-P. Nr. 296591 (1913) (substituierte Anilide organischer Säuren).

5) Vgl. auch Guttmann, Proc. inst. civil. eng. **143**, 161 (1900/01); Journ. soc. chem. ind. **20**, 836 (1901); Henderson, Proc. U. S. nav. inst. **30**, 253 (1904); Skerret, Scient. amer. **102**, 141 ff. (1910); Buisson, a. a. O.; D. Berthelot, a. a. O., S. 422; für Spanien vgl. de Garantia, Mem. de artill. **68**, Mai (1913).

6) Über „Anleitung zu Vorschriften über die Anlegung und den Betrieb von Fabriken zur Herstellung gelatinierten rauchschwachen Pulvers in Preußen" vgl. Min.-Bl. d. Hand- u. Gew.-Verw. **3**, 402 (1903).

in fein gemahlenem (gepülptem) und nassem Zustande mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 30 bis 35 Proz. Sie wurde früher getrocknet und in Deutschland (bis zum Jahre 1895) mit Essigäther in gelatinösen Zustand übergeführt. Der Essigäther war ein ideales Gelatinierungsmittel, so daß man hochprozentige Schießwolle von höchstens 5 Proz. Ätheralkohol-Löslichkeit verwenden konnte. Das aus dieser Gelatine hergestellte Blättchenpulver enthielt nach dem Trocknen stets noch etwa 5 Proz. Essigäther. Es war aus diesem Grunde chemisch sehr beständig,

Fig. 36.



Wasserverdrängungsanlage.

veränderte sich jedoch infolge des im Laufe der Zeit allmählich verdunstenden Essigäthers in seiner ballistischen Leistung. In Frankreich benutzte man dagegen als Gelatinierungsmittel von Anfang an den leichter entfernbaren Ätheralkohol, der heute überall verwendet wird. Der Ätheralkohol gelatiniert jedoch im Gegensatz zum Essigäther die Nitrocellulose nur dann in genügender Weise, wenn sie etwa 25 Proz. lösliche Kollodiumwolle enthält. Bei dieser Art der Gelatinierung mit Ätheralkohol wird die feuchte Schießwolle nicht mehr durch Trocknen, sondern auf viel ungefährlichere Weise durch Behandeln mit Alkohol entwässert[1]). Da außerdem zur besseren Eindringung des Gelatinierungs-

[1]) Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **3**, 28 (1896); vgl. auch Bergmann und Junk, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 1022 (1904); Mendelejew, nach Saposchnikoff, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 163 (1907); Jacqué, VII. intern. Congr. f. angew. Chem., London 1909, Sect. III b, p. 154 (1910; Weaver, „Notes on military explosives", New York 1912, p. 227.

mittels Äther und Alkohol getrennt zugesetzt werden müssen, so ist das „Alkoholisieren“ auch aus diesem Grunde sehr zweckmäßig.

Das Verdrängen[1]) des Wassers wird entweder durch Druckluft oder in Zentrifugen vorgenommen. In der Celluloidindustrie[2]) geschieht das Verdrängen auch durch Übergießen mit Alkohol in fahrbaren Behältern mit durchlochtem Boden und Auspressen des Alkohols in hydraulischen Pressen[3]).

Eine Druckluftverdrängeranlage, wie sie ähnlich schon seit dem Jahre 1894 in den deutschen Staatsfabriken eingeführt ist, ist in Fig. 36 abgebildet. Die Schießwolle wird in gleichmäßig verteiltem Zustande mit Hilfe eines auf einer Fahrbahn verschiebbaren Kompressors (*A*) in die einzelnen Verdränger (*B*) eingepreßt, dann wird in die verschlossenen Gefäße der Alkohol aus den Gefäßen (*C*) von oben mit einem Druck von etwa 7 Atm.[4]) eingedrückt. Durch den Alkohol wird das Wasser[5]) nach unten verdrängt, und aus dem geöffneten Abflußhahn fließt zuerst reines Wasser, dann verdünnter Alkohol und schließlich der reine Alkohol aus. Das spezifische Gewicht der abfließenden Flüssigkeit wird mit Hilfe des Aräometers kontrolliert. Wenn es den gewünschten Betrag (unter 0,820 spez. Gew.) besitzt, wird die Schießwolle aus dem Verdränger herausgenommen und der überschüssige Alkohol in hydraulischen Blockpressen auf 35 bis 40 Prozentgehalt abgepreßt.

Die Einrichtung einer solchen Blockpresse ist aus Fig. 37 ersichtlich. Die Presse besitzt zwei um eine senkrechte Säule schwenkbare Preßtöpfe, in denen sich die alkoholfeuchte Schießwolle zwischen durchlochten Platten befindet. Während der eine Topf gefüllt wird, befindet sich der andere unter der Presse. Der ausgepreßte Alkohol kann durch die beiderseitigen hohlen Druckstempel abfließen. Der Preßdruck beträgt 100 bis 200 Atm.

Neuerdings preßt man den überschüssigen Alkohol in den Verdrängern selbst durch Einwirkung von Druckluft ab. Man erreicht dies, wenn man einen Druck von etwa 12 Atm. anwendet.

Rascher als in den Druckapparaten geht die Verdrängung in den Zentrifugen vor sich, und zwar leistet eine Zentrifuge mehr als eine ganze Kolonne von „Verdrängern“.

Die Zentrifugen (s. Fig. 38) sind derart eingerichtet, daß während der Umdrehung der Trommel der Alkohol eingespritzt werden kann.

---

[1]) Neumann, Deutsche Waffenztg. **15**, 206 (1909).

[2]) Schwarz, Kunststoffe **3**, 421 (1913).

[3]) Über den Vorschlag eines kontinuierlichen Verfahrens vgl. Müller, D. R.-P. Nr. 307 078 (1919).

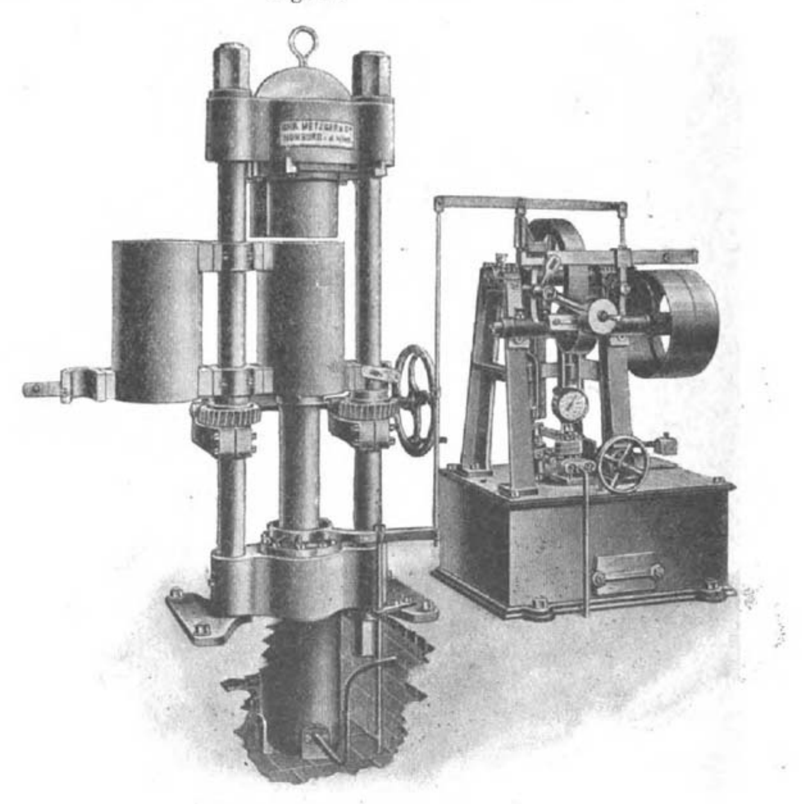
[4]) Vgl. Weaver, a. a. O., S. 127.

[5]) Über die Berechnung der zur Verdrängung des Wassers erforderlichen Alkoholmengen vgl. Messier, Mém. poudr. salp. **6**, 176 (1893) u. **8**, 52 (1895/96).

Sie sind zur Vermeidung von Verlusten durch einen Deckel dicht verschlossen.

Ein nicht zu unterschätzender Vorteil des Verdrängungsverfahrens ist, daß die Nitrocellulose noch weiter gereinigt wird, als dies schon durch den vorausgehenden Waschprozeß geschieht. Es werden nämlich bei der Verdrängung instabile Produkte, die sich noch in der Nitro-

Fig. 37.



Blockpresse.

cellulose befinden und die in Wasser unlöslich, aber in Alkohol löslich sind, ausgewaschen[1]) (s. S. 150).

Bei manchen Kollodiumwollen, wie sie in der Technik für die Herstellung des Celluloids usw. verwendet werden, tritt allerdings infolge der mehr oder weniger großen Löslichkeit dieser Wollen in Alkohol ein Substanzverlust ein, der in den Verdrängern, wo die Masse längere

---

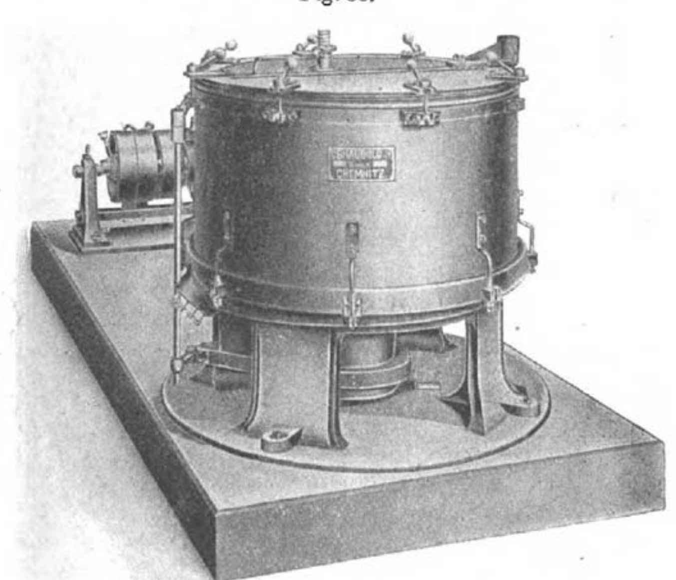
[1]) Vgl. Abel, Chem. news **14**, 18 (1866); Bergmann u. Junk, a. a. O.; Mendelejew, a. a. O.; Berl u. Delpy, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **9**, 129 (1913).

Zeit mit dem Alkohol in Berührung bleibt, besonders groß ist [1]). Man muß daher die Verdrängung möglichst rasch (in Zentrifugen) vornehmen, oder auf das Verdrängen verzichten und die Kollodiumwolle trocknen.

Auf die in dem Verdrängungsalkohol enthaltenen löslichen organischen Bestandteile muß bei der Rektifikation des Alkohols Rücksicht genommen werden, da sie sich dabei unter Abspaltung von Stickoxyden zersetzen [2]).

Gelatinierung. Die alkoholfeuchte Masse wird mit der erforderlichen Menge Äther versetzt, so daß das Verhältnis des Äthers zum

Fig. 38.



Alkoholverdrängungszentrifuge.

Alkohol etwa 4 : 3 beträgt. Man setzt den Äther gewöhnlich in mehreren Portionen zu. In anderen Ländern hält man das Mischungsverhältnis 2 : 1 für das beste, in Frankreich wendet man ein solches von 9 : 5 [3]), in den Vereinigten Staaten von 3 : 1, nach anderen gleichfalls 2 : 1 an [4]).

Die etwa nötigen Zusätze (anorganische Salze, Stabilisatoren usw.) und die von früheren Fertigungen zurückgebliebenen Abfälle werden

[1]) Schwarz, a. a. O.; Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.", S. 54.

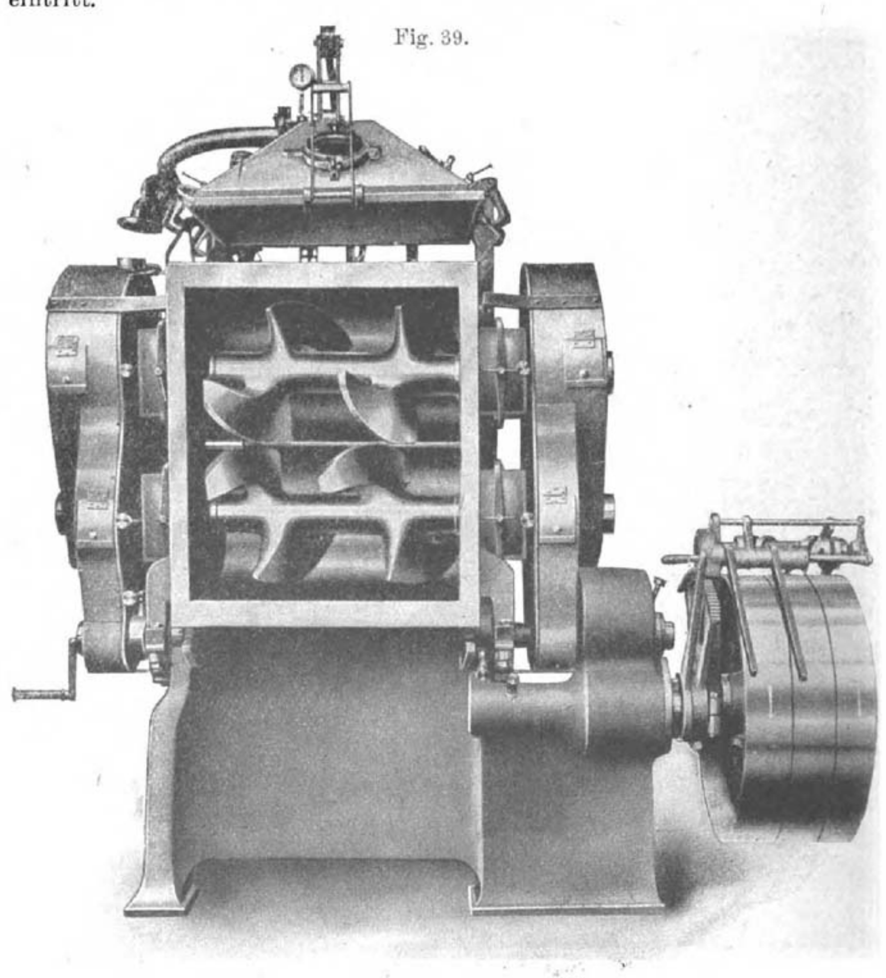
[2]) Vgl. Schwarz, a. a. O., S. 445.

[3]) Vgl. Florentin, La technique moderne 5, 53 (1912); Buisson, a. a. O., S. 38.

[4]) Weaver, „Notes etc.", p. 122.

hier beigefügt; wenn sie in Äther löslich sind, so löst man sie vorher darin auf. Die unlöslichen Salze siebt man während des Knetens ein. Dann wird die Masse in Knetmaschinen [1]) (Fig. 39) so lange durchgeknetet, bis sie homogen geworden ist, was in der Regel in ein bis zwei Stunden eintritt.

Fig. 39.



Knetmaschine (gekippt) von Werner & Pfleiderer.

Verdichtung. Die gelatinierte Masse wurde früher allgemein zur Herstellung der Blättchenpulver mehrmals durch Walzenpressen [2]) mit hohlen heiz- und kühlbaren Walzen getrieben und in dünne Platten ausgewalzt, die dann in Streifen und weiter in Blättchen zer-

[1]) Über Konstruktionen vgl. Chem. techn. Wochenschr. 1919, S. 346.

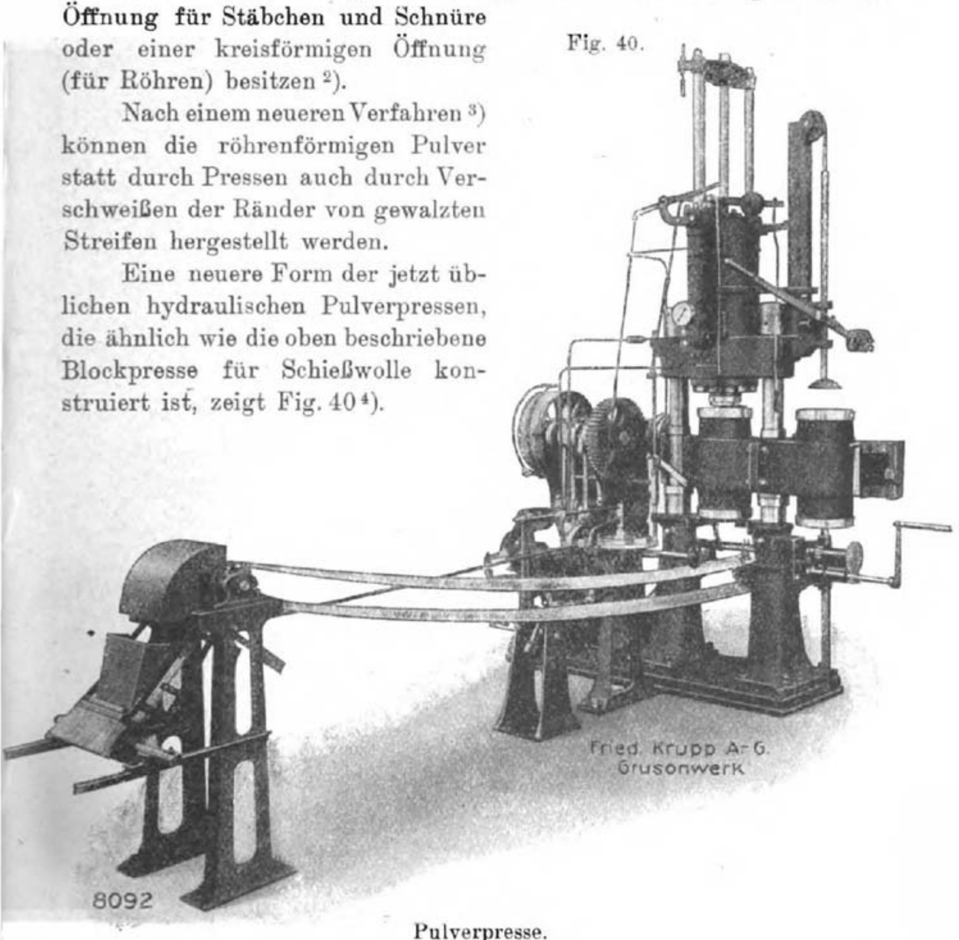
[2]) Vgl. Guttmann, „Die Industrie usw.", S. 525 u. 526.

schnitten wurden. Heute wendet man fast ausschließlich die sogenannten Nudelpressen[1]) an, die je nach der Form des Pulvers ein Mundstück mit einem schmalen Schlitz (für Streifen), einer runden oder quadratischen Öffnung für Stäbchen und Schnüre oder einer kreisförmigen Öffnung (für Röhren) besitzen[2]).

Nach einem neueren Verfahren[3]) können die röhrenförmigen Pulver statt durch Pressen auch durch Verschweißen der Ränder von gewalzten Streifen hergestellt werden.

Eine neuere Form der jetzt üblichen hydraulischen Pulverpressen, die ähnlich wie die oben beschriebene Blockpresse für Schießwolle konstruiert ist, zeigt Fig. 40[4]).

Fig. 40.



Pulverpresse.

Die aus der Presse austretenden Stränge werden, nachdem sie eine bestimmte Länge (2,5 bis 3 m) erreicht haben, selbsttätig ab-

[1]) Vgl. über Konstruktion Grau, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 321 (1908); Neumann, ebenda **4**, 381 (1909). Über eine besondere Matrizenkonstruktion vgl. D. R.-P. Nr. 300 739 (1916).

[2]) Anderson, Brit. Pat. 13 308 (1888); Schüpphaus, D. R.-P. Nr. 106 057 (1895) (mehrfach durchbohrtes Pulver).

[3]) D. R.-P. Nr. 250 037 (1910); vgl. auch D. R.-P. Nr. 303 210 (1917).

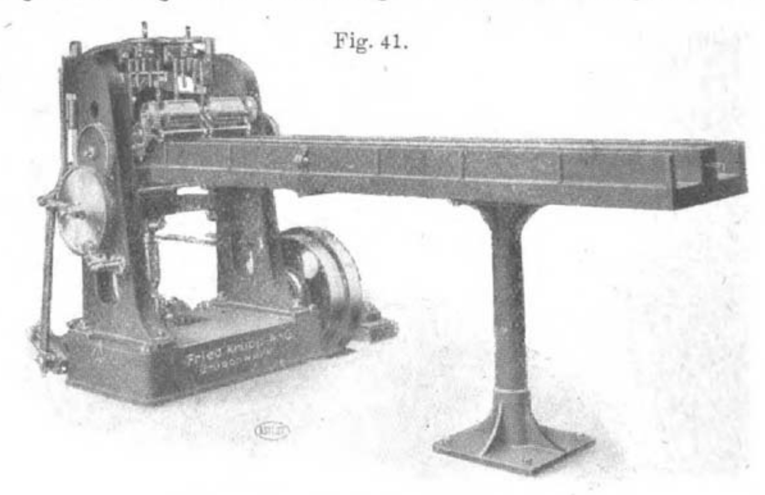
[4]) Über Preßformen für amerikanisches Pulver vgl. Hiram Maxim, Arms a. explos. 1895 (September u. Oktober) u. 1896 (Januar); Rev. d'art. **48**, 88 (1896). Über eine Schutzvorrichtung bei Explosionsgefahr vgl. D. R.-P. Nr. 315 305 (1916).

geschnitten und auf einem endlosen Förderband fortgeführt, gleiten von dort über ein Gestell, an dem sie gleichfalls automatisch an Klammern aufgehängt werden. Nachdem eine Anzahl Stränge auf dem Gestell aufgelaufen ist, werden sie zum Vortrocknen in verschlossene Kästen eingehängt, durch die auf etwa 40° angewärmte warme Luft hindurchgesaugt wird.

Eine Vereinigung von Mischmaschine und Presse stellt das Verfahren der Ver. Cöln-Rottweiler Pulverfabriken[1]) dar. Es hat den Zweck, den Verlust von Gelatinierungsmitteln während des Mischens und Pressens zu verhüten.

Zerschneiden. Die bis zum fast völligen Verschwinden des Äthergeruchs vorgetrockneten Stränge werden in Bündel gebunden und

Fig. 41.



Blättchenpulver-Schneidemaschine.

auf den Schneidemaschinen in Stücke von der gewünschten Länge zerschnitten. Hier erhält somit das Pulver seine endgültige Form, die sich nach der Art der Waffe richtet.

Eine Schneidemaschine neuester Konstruktion für Blättchenpulver ist in Fig. 41, eine solche für Röhrenpulver in Fig. 42 abgebildet[2]).

Die Maschine für Blättchenpulver (Fig. 41) besitzt hinter der Schneidevorrichtung einen langen Tisch mit zwei Fächern, in die Pulverstreifen bis zu 3 m Länge eingelegt werden können. Der Vorschub der Pulverstreifen gegen das Messer wird von zwei Walzenpaaren bewirkt, die durch eine Räderübersetzung, sowie durch ein Sperrad mit

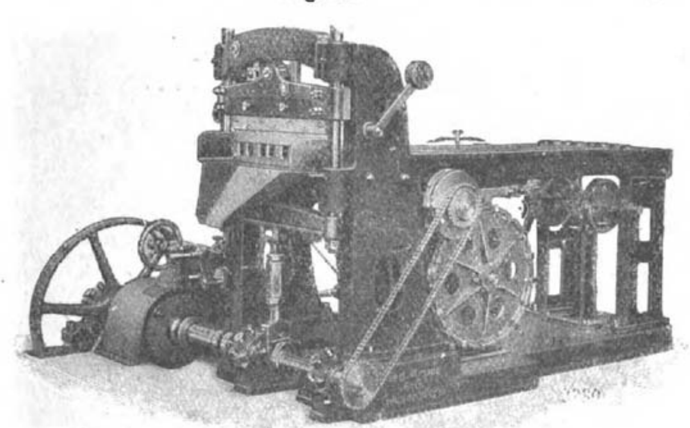
[1]) D. R.-P. Nr. 254 434 (1911); vgl. auch Wollmershäusser, D. R.-P. Nr. 299 029 (1916) und D. R.-P. Nr. 305 566 (1917).

[2]) Vgl. auch über eine Maschine mit veränderlicher Arbeitsgeschwindigkeit: D. R.-P. Nr. 189 009 (1906).

Sperrklinke angetrieben werden. Die unteren Zuführungswalzen sind unverschieblich gelagert, während die oberen Walzen ihre Lagerung in durch Federn belasteten beweglichen Bügeln haben, so daß sich jede Walze unabhängig von der anderen der Dicke der zu bewegenden Pulverschicht entsprechend einstellen kann. Der Druck, den die oberen Walzen auf die eingelegten Pulverstreifen ausüben, kann durch Handräder geregelt werden, so daß die Bewegung der Pulverstreifen ganz genau erfolgt. Da bei diesen Maschinen das Vorschneiden der Pulverstreifen wegfällt und in den Fächern des Tisches stets neue Pulverstreifen nachgelegt werden können, so ergibt die Maschine eine bedeutende Leistung.

Die Maschine für Röhrenpulver (Fig. 42) besitzt einen langen gußeisernen Tisch, in den acht halbkreisförmige Rillen von 60 mm Breite

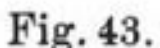
Fig. 42.

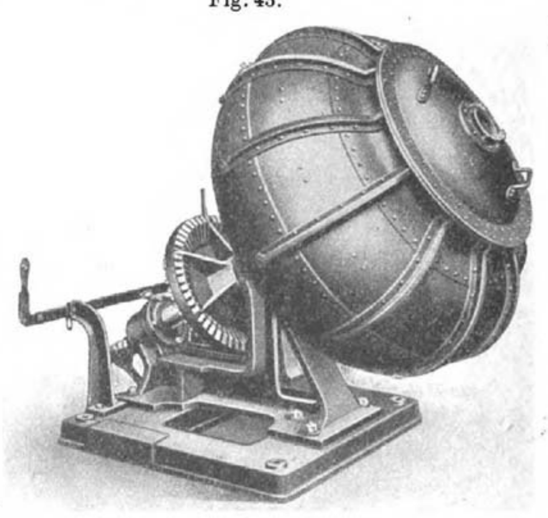


Röhrenpulver - Schneidemaschine.

eingehobelt sind. In diese Rillen werden Bündel eingelegt, die aus zusammengebundenen Pulverröhren von ungefähr 2,3 m Länge gebildet werden. Ein Schlitten mit acht beweglichen Schiebern gleitet auf dem Tisch der Maschine und schiebt die eingelegten Pulverbündel gegen das Messer. Die Vorwärtsbewegung des Schlittens wird durch Stahlbänder bewirkt, die sich auf gedrehte Rollen aufwickeln. Auf der Welle dieser Rollen sitzt eine Scheibe mit Millimeterteilung, auf deren Umfang vermittelst verschiebbarer Knaggen die jeweils gewünschte Schnittlänge des Pulvers eingestellt wird. Die Teilscheibe macht dieselbe Bewegung wie die Bandrollen, und sobald ein Knaggen eine in einem Ausrückhebel gelagerte kleine Rolle passiert, wird die Drehung der Bandrollen und damit die Vorwärtsbewegung des Schlittens auf dem Tisch unterbrochen. Zu gleicher Zeit erfolgt auch die Einrückung der Messerbewegung; das Messer geht daher nach unten, durchschneidet die in

Ruhe befindlichen Pulverbündel und rückt beim Rückgang in die höchste Stellung die Vorwärtsbewegung des Schlittens wieder ein. Dieser Vorgang wiederholt sich selbsttätig von Schnitt zu Schnitt. Ist die Maschine nach dem Einlegen der Pulverbündel in Gang gebracht, so arbeitet sie selbsttätig vom ersten bis zum letzten Schnitt und schneidet die eingelegten Pulverröhren in Abschnitte von genau gleicher Länge, die mit Hilfe der Teilscheibe stets geprüft werden kann. Je nachdem man langes oder kurzes Pulver schneiden will, kann vermittelst eines doppelten Rädervorgeleges die Schlittenbewegung auf schnellen oder langsamen Gang eingestellt werden. Form und Bewegung des Messers sind so


Fig. 43.



Poliertrommel.

gewählt, daß auch an der Schnittstelle die ursprüngliche Form der Pulverröhren gewahrt bleibt.

Sieben. Zur Entfernung solcher Blättchen und Stücke, die den vorgeschriebenen Abmessungen nicht entsprechen, wird das geschnittene Pulver auf Rüttelsieben, welche die zu großen und zu kleinen Stücke absondern, abgesiebt. Die Siebe für Blättchenpulver bestehen aus drei einzelnen hintereinander geschalteten schräg gestellten Sieben von verschiedener Maschenweite. Auf dem ersten Siebe werden die zu kleinen Stücke und der Staub entfernt, dann gleitet das Pulver auf das zweite Sieb, auf dem die zu großen Stücke zurückgehalten werden, um dann zur Sicherheit noch ein drittes, dem zweiten gleiches Sieb zu passieren. Das Sieben wird unter Umständen wiederholt. Die zu groben Teile, der Staub und die zu kleinen Teile, sowie das Normalpulver werden in besonderen Sammelgefäßen für sich aufgefangen.

Nachbehandlung. Nunmehr werden die zum Zwecke des Porösmachens etwa zugesetzten Stoffe (s. S. 183) ausgelaugt.

Nach Überführung in die geeignete Kornform wird das kleinstückige Blättchen-, Würfel- und Plattenpulver, nachdem es wieder getrocknet worden ist, in den Poliertrommeln (Fig. 43) mit Hilfe von Pockholzkugeln geglättet und mit Graphitstaub überzogen oder mit Kollodium und Lacken [Schellack, Kolophonium[1]) usw.] behandelt. Es geschieht dies zur Verminderung der Porosität und zur Beseitigung der elektrischen Eigenschaften, d. h. zur Herbeiführung einer besseren Ladefähigkeit, besonders aber zur Erzielung einer durch die Zünd-

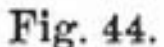
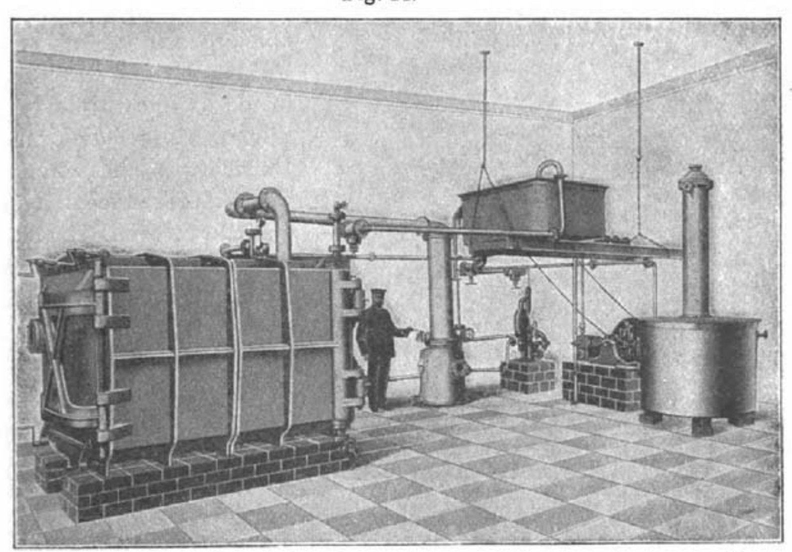


Fig. 44.



Vakuumtrockenanlage.

flamme schwerer angreifbaren Oberfläche, d. h. zum Zwecke der Herabsetzung der Entzündungsgeschwindigkeit. Durch diesen Überzug, sowie durch die mitunter in der Poliertrommel für eine chemische und physikalische Veränderung der Oberfläche vorgenommene sogenannte Oberflächenbehandlung[2]) mit Lösungen verschiedener Art (insbesondere von Kampfer und den S. 183 genannten Stabilisatoren), die sich nicht

[1]) Österreichisches Geschützpulver, Kriegstechn. Zeitschr. **15**, 471 (1912).

[2]) Vgl. Okell, D. R.-P. Nr. 114500 (1898); Brit. Pat. 18935 (1898); Belg. Pat. 150316 (1900). Amer. Pat. 825168 (1905); Schweiz. Pat. 41004 (1907); Mem. de artill. [5] **8**, 27 (1909) u. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 163 (1910); Ost, „Lehrbuch der chemischen Technologie“, Berlin 1911, S. 217; Florentin, La technique moderne **5**, 53 (1912); Courtois-Suffit, Mém. poudr. salp. **16**, 97 (1911/12); Buisson, a. a. O., S. 40, 73 u. 130; Eberlein, D. R.-P.-Anm. E. 17420, Kl. 78c (1911); Amer. Pat. 1098237 (1914); Djeinem, Rev. chim. ind. **27**, 264 (1918) (Überziehen mit Nitroverbindungen).

nur auf die Oberfläche, sondern auch auf die verschiedenen Schichten erstrecken kann, erreicht man die „progressive“ Verbrennung des Korns (s. S. 42 u. 178).

Dasselbe hat man auch auf anderem Wege, durch Herstellung des Pulvers aus verschiedenen Schichten zu erreichen gesucht [1]).

Trocknen. Schließlich wird das Pulver in mit Luftheizung versehenen Trockenhäusern auf Hürden oder in Vakuumschränken [2]) bei 40 bis 85° fertig getrocknet. Die Trockenzeit richtet sich dabei nach der angewandten Temperatur und der Größe des Korns.

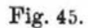
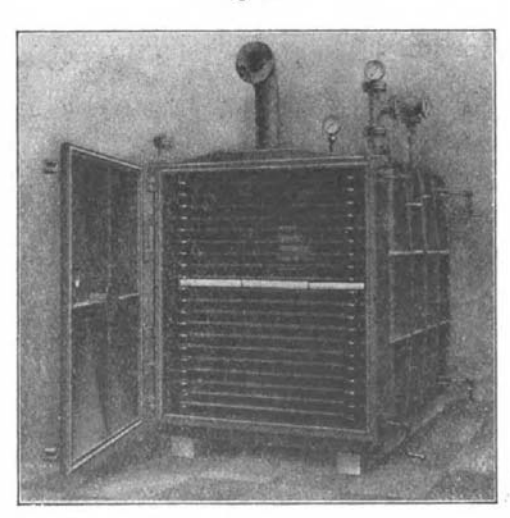


Fig. 45.



Vakuumtrockenapparat.

Eine Vakuumtrockenanlage, wie sie von der Firma Emil Passburg in Berlin hergestellt wird, zeigt Fig. 44, die innere Einrichtung eines einzelnen Trockenschrankes mit den doppelwandigen Heizplatten Fig. 45. Die Anlage ist mit einer Wiedergewinnungseinrichtung für das verdampfende Lösungsmittel (Ätheralkohol, Aceton usw.) verbunden. Die Schränke selbst sind mit Sicherheitsvorrichtungen [3]) zum selbsttätigen Öffnen der Türen bei Explosionsgefahr versehen.

Die letzten Reste des Gelatinierungsmittels sind infolge von Adsorptionserscheinungen sehr schwer durch einfaches Trocknen zu entfernen [4]). Ein zu langes Trocknen des Pulvers ist aber für die Stabilität schädlich [5]). Man unterbricht daher vielfach den Trockenprozeß und läßt

---

[1]) Vgl. Nobel u. Liedbeck, Schwed. Pat. 9773 (1897); D. R.-P. Nr. 110289 (1898).

[2]) Vgl. Passburg, D. R.-P. Nr. 28971 (1884); 40844 (1884); 56330 (1890); Stamer, Dingl. polyt. Journ. **283**, 102 (1892); Dietl, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **23**, 287 (1892); Schweizer, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 38, 53 (1915); Block, ebenda **12**, 205 (1917). Über die Einführung der Vakuumtrocknung in die Sprengstoffindustrie s. S. 416.

[3]) D. R.-P. Nr. 204381 (1908); vgl. auch Schuberg, Zeitschr. f. chem. Apparatenk. **3**, 497, 527 (1908); Passburg, Soc. Techn. **8**, 87 (1909); D. R.-P. Nr. 241306 (1910); Block, Chem. Apparatur **6**, 57 (1919).

[4]) Vgl. Exler, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 379 (1906); Ostwald, „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“, Leipzig 1906, II (3), S. 217; A. Müller, „Allgemeine Chemie der Kolloide“. Leipzig 1907, S. 111.

[5]) Vgl. Nathan, Chem. news **99**, 152 (1909).

das Pulver in besonderen Räumen bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit ausgebreitet liegen, oder man bringt es in Säcke, in denen es mehrere Stunden in heißem Wasser untergetaucht (gewässert) wird [1]).

Nach dem Wässern und Ausschleudern des Wassers kommt das Pulver wiederum in die Trockenkammern und wird auf dieselbe Weise wie vorher fertig getrocknet. Dieses Fertigtrocknen nimmt unter Umständen mehrere Tage und sogar Wochen und Monate in Anspruch.

Nach neueren Angaben [2]) soll es in den Vereinigten Staaten gelungen sein, die Trockenzeit auf fünf Tage abzukürzen, so daß das ganze Herstellungsverfahren nur noch 21 Tage dauert.

Vermengen. Zuletzt werden die einzelnen Fertigungen des Pulvers entstäubt und zur Erzielung eines ballistisch gleichmäßigen Produkts zu einer gleichartigen Lieferung in besonderen Vorrichtungen [3]) vermengt, die mitunter, wie z. B. in den Vereinigten Staaten, einen großen Umfang annehmen, so daß 50 000 kg auf einmal vermischt werden können.

Wiedergewinnung des Lösungsmittels. Der beim Kneten, Pressen, Polieren und Trocknen verdunstende Ätheralkohol wird jetzt überall wiedergewonnen [4]). Es geschieht dies entweder durch Kondensation der aus den verschiedenen Maschinen und Räumen abgesaugten Dämpfe in einem mit Hilfe von Kältemaschinen abgekühlten [5]) Röhrensystem oder durch Absorption dieser Dämpfe in Schwefelsäure, Wasser, Kresol [6]) und Kohle [7]). Bei Anwendung von Wasser eignet sich am besten das Berieselungsverfahren.

b) Nitroglycerinpulver [8]).

Ballistit [9]). Zur Herstellung des Nobelschen Nitroglycerinpulvers Ballistit wird auch heute noch das in Guttmann, „Die Industrie usw.",

---

[1]) Vgl. u. a. Brit. Pat. 8776 (1902); Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.", S. 59; D. R.-P. Nr. 302 560 (1916).

[2]) Army a. navy journ. vom 16. Oktober 1915.

[3]) Über einen Mischapparat vgl. z. B. Hess, D. R.-P. Nr. 291 532 (1915).

[4]) Vgl. Piest, „Die Cellulose", Stuttgart 1910, S. 39; für Frankreich vgl. Courtois-Suffit, Mém. poudr. salp. **16**, 96 (1911/12); für Spanien: de Garantia, Mem. de artill. **68**, Mai (1913); für Vereinigte Staaten Weaver, „Notes etc.", p. 128. Über die Bedingungen der zweckmäßigsten Wiedergewinnung vgl. Ponchon, Chimie et industrie **1**, 481 (1918); Razous, Ind. chimique **6**, 109, 229 (1919); über Verfahren Djeinem, Le caoutchouc et la gutta-percha 1919, p. 9980.

[5]) Vgl. Ottendahl, Chem.-Ztg. **34**, 1298 (1910); Denis u. Barbelenet, D. R.-P. Nr. 267 509 (1912).

[6]) Journ. soc. chem. ind. **38**, 368 R. (1919); Razous, a. a. O.

[7]) Vgl. auch Chandelon, D. R.-P. Nr. 254 913 (1911) (Chlor- usw. Derivate der Kohlenwasserstoffe).

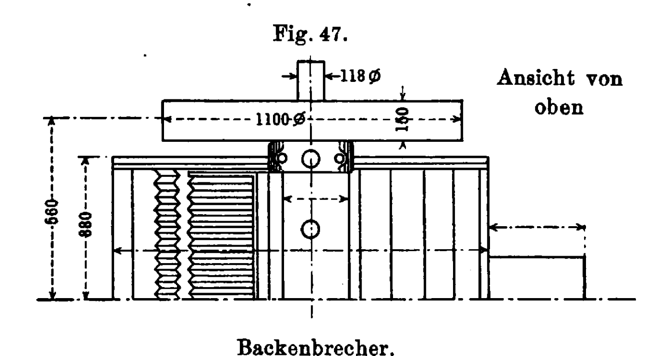
[8]) Vgl. u. a. Zaboudski, Artilleriskii journ., Februar 1907; Rev. d'art. **51**, 34 ff. (1897/98).

[9]) Vgl. u. a. Arms a. explos., Oktober 1896.

S. 535 beschriebene Verfahren von Lundholm und Sayers[1]) angewendet, wobei die Kollodiumwolle in Wasser aufgeschwemmt und mit Nitroglycerin unter Luftrührung so lange durchgemengt wird, bis dieses vollkommen aufgenommen ist. Das Wasser wird abgeschleudert oder, was gewöhnlich geschieht, in Filterpressen bis auf etwa 33 Proz. abgepreßt. Die gewonnenen Preßkuchen werden in Holzverschlägen mit Holzkeulen zum Zwecke der Zerkleinerung und Vermengung ver-

Fig. 46.

Fig. 47.



Backenbrecher.

schiedener Fertigungen zerschlagen. Neuerdings ist diese lästige Handarbeit durch Verwendung mechanischer Backenbrecher, System Velten-Dr. Meister, die nach Art der Koksbrecher gebaut, aber aus Holz hergestellt sind, ersetzt worden. Die Brecher, die zuerst in den Fabriken der Deutschen Sprengstoff-A.-G. Hamburg angewandt wurden, haben sich für diesen Zweck sehr bewährt. Sie sind in Fig. 46 und 47 abgebildet.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 53 296 (1889).

Die „Rohmasse“ [1]) wird nun durch großmaschige Siebe gedrückt und nach anderthalb bis zweistündigem Durchkneten in Werner-Pfleiderer-Maschinen, wobei die nötigen Zusätze beigefügt werden, zwischen heißen Walzen so lange ausgewalzt, bis das Wasser zum größten Teil (etwa auf 1 Proz.) verdampft und eine homogene Masse entstanden ist.

Die gewünschte Form bekommt das Pulver durch Zerschneiden auf angewärmten Platten unter mehrmaligem Trocknen der erhaltenen Stücke bei 60° nicht übersteigenden Temperaturen. Die Herstellung des Röhrenpulvers und die weitere Behandlung (Sieben, Polieren) geschieht wie beim Nitrocellulosepulver.

Bei der Herstellung von Nitroglycerinpulvern mit niedrigem (20 bis 30 proz.) Nitroglyceringehalt, wie sie neuerdings wegen der geringeren Ausbrennungen bevorzugt werden, war es seither nicht möglich, ohne Anwendung eines besonderen Gelatinierungsmittels (Aceton) eine gute Durchgelatinierung zu erzielen. Dies gelingt jedoch nach einem neueren Verfahren [2]), bei dem man die abgeschleuderte Rohmasse unter Anwendung höherer Temperaturen [3]) (85 bis 95°) einem starken Druck von 150 bis 400 Atm. unterwirft. Die starke Beanspruchung des Pulvers und der geringe Nitroglyceringehalt machen in diesem Falle die Anwendung einer größeren als der sonst üblichen Menge von gelatinierenden Stabilisatoren [Centralit usw.] [4]) wünschenswert, um die dabei etwa entstehenden Zersetzungsprodukte sofort zu binden und die Gelatinierung zu erleichtern. Außerdem sind wegen der erhöhten Brandgefahr besondere Vorsichtsmaßnahmen erforderlich.

Ein großer Vorteil dieses „lösungsmittelfreien“ Pulvers besteht darin, daß das bei Nitroglycerinpulver wegen der Flüchtigkeit des Nitroglycerins sonst übliche sehr lange Trocknen bei niederen Temperaturen (40°) entbehrt wird, zumal diese Pulver nicht gewässert werden können. Sie werden dadurch wieder weniger in ihrer chemischen Beständigkeit beansprucht und besitzen außerdem wegen der vollständigen Abwesenheit leicht flüchtiger Bestandteile eine sehr große ballistische Lagerbeständigkeit.

Cordit. Zur Herstellung des seit 1890 in England verwendeten Cordits [5]), das nicht Kollodiumwolle, sondern Schießwolle von etwa 10 bis 12 Proz. Löslichkeit enthält, muß die Nitrocellulose vorher getrocknet

---

[1]) Über die physik.-chem. Eigenschaften der Gelatine vgl. Chiaraviglio u. Corbino, Atti r. acad. Linc. Roma [5] **23**, 37 (1914); **24**, 247, 361 (1915); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 156, 245 (1915).

[2]) D. R.-P. Nr. 256572 (1910); Franz. Pat. 410239 (1910) und Zusatz Nr. 13235 vom 29. September 1910; Brit. Pat. 23145 (1911); Plötz, Schuß u. Waffe **5**, 333 (1912).

[3]) Vgl. auch D. R.-P. Nr. 51471 (1889).

[4]) D. R.-P. Nr. 255903 (1911); Amer. Pat. 1063469 (1913).

[5]) Abel u. Dewar, Brit. Pat. 5614 u. 11664 (1889); D. R.-P. Nr. 51189 (1889); Scott, Rev. d'art. **39**, 464 (1891/92); ferner Rivista art. e gen. 1892, IV, p. 488; Arms a. explos., Oktober 1896.

werden. Es geschieht[1]) dies zur leichteren Handhabung in Form gepreßter zylindrischer Körper von etwa 7,5 cm Durchmesser und 11,25 cm Höhe, die noch 40 bis 45 Proz. Wasser enthalten, in mit Luft geheizten Trockenkammern bei 40° so lange, bis der Feuchtigkeitsgehalt auf 0,5 Proz. gesunken ist.

Nach dem Trocknen wird die Schießwolle in Mengen von 12,5 kg in hölzernen, mit Messingblech ausgeschlagenen Behältern abgewogen, nach dem Nitroglycerinwaschhaus gebracht und dort mit der erforderlichen Menge Nitroglycerin versetzt. Die Vermischung geschieht in den Mischhäusern, wo die Nitrocellulose durch Kupferdrahtsiebe gerieben wird, und wobei die beiden Bestandteile oberflächlich gemischt werden. Diese sogenannte „Corditpaste“ [2]) kommt nun in die Knethäuser und wird dort in Mengen von 34 oder 68 kg in mit Holzdeckel versehenen Knetmaschinen, welche die Form von halbzylindrischen Trögen (Werner-Pfleiderer) haben, vermengt. Vor dem Einbringen der Paste wird ein Teil des erforderlichen Acetons (im ganzen 9,63 bzw. 19,26 kg) in die Knete eingebracht und der Rest nach dem Einbringen der Paste zugesetzt. Die Kneten besitzen zwei mit Schaufeln versehene Spindeln, welche gegeneinander rotieren. Der Inhalt der Tröge kann durch eine Röhre mit kaltem Wasser gekühlt und auf einer Temperatur von unterhalb 40° gehalten werden. Die Knetdauer beträgt $3^1/_2$ Stunden. Dann wird das Vaselin (3,4 bzw. 6,8 kg) zugefügt und das Kneten nochmals $3^1/_2$ Stunden fortgesetzt. Dabei läßt man in der letzten Viertelstunde die Spindeln in entgegengesetzter Richtung laufen, und während die Schaufeln bisher gegeneinander gearbeitet haben, arbeiten sie jetzt voneinander hinweg. Das Abfallcordit wird jetzt unter erneutem Zusatz von Aceton eingeknetet. Die durchgeknetete Masse wird „Corditteig“ genannt und kommt in die Preßhäuser.

Man benutzt in Waltham Abbey dreierlei Arten von Pressen, Schrauben-[3]), hydraulische und aus beiden Arten kombinierte Pressen. Die feineren Corditsorten werden mit Hilfe der Schraubenpressen, die gröberen mit Hilfe der hydraulischen und kombinierten Pressen „gespritzt“. Über die Konstruktion der Pressen und die weitere Behandlung der aus der Presse entstehenden Stränge vgl. Guttmann, „Die Industrie usw.“, S. 539 ff. und die angegebene Literaturstelle.

Das gepreßte Cordit, das noch etwa 15 Proz. Aceton enthält, wird, je nach der Dicke der Schnüre, auf Trommeln aufgehaspelt oder nach dem Zerschneiden in Stränge von bestimmter Länge auf Lattenrahmen ausgebreitet getrocknet. Das Trocknen wird in mit Dampfröhren geheizten Trockenhäusern bei 43,3° C (110° F.) nicht überschreitenden

---

[1]) Über die genauere Beschreibung der Einrichtungen zur Herstellung des Cordits vgl. „Treatise etc.“, p. 101.

[2]) Über die Verpackung und Versendung von „Corditteig“ vgl. Ann. rep. insp. explos. für 1916, nach Journ. soc. chem. ind. **36**, 694 (1917).

[3]) Brit. Pat. 11667 (1890).

Temperaturen vorgenommen. Die Trockendauer schwankt zwischen 2 und 15 Tagen, je nach der Feinheit der Sorte. Aus der verhältnismäßig niederen Trockentemperatur und kurzen Trockenzeit geht hervor, daß sich die letzten Reste der flüchtigen Bestandteile aus den Nitroglycerinpulvern viel leichter entfernen lassen, als aus den Nitrocellulosepulvern [1]).

Nach dem Trocknen werden die Stränge dadurch vermengt, daß man die Bewickelung von 10 Trommeln auf eine gemeinsame größere Trommel aufhaspelt und dann die Stränge von 6 solchen größeren Trommeln wieder auf ähnliche Weise vereinigt. Die Enden der einzelnen Stränge werden dann zusammengebunden und die Trommeln zum Transport verpackt. Die abgeschnittenen Stränge der gröberen Sorten werden durch Umpacken vermengt.

Über die Wiedergewinnung der Lösungsmittel s. S. 195. Im besonderen wurde in Großbritannien das Aceton während des Krieges bis zu einer Menge von mehr als 20 Proz. der angewandten mit Hilfe von Wasser und Natriumbisulfit wiedergewonnen [2]).

Für Pistolen- und Manövermunition und ähnliche Zwecke bestimmtes Cordit wird zerschnitten und gesiebt.

Das fertige Cordit wird in mit Papier ausgeschlagenen Holzkisten verpackt.

Je nach der Waffe, für die es bestimmt ist, hat es die Form von Schnüren, Röhren, Stäbchen, Bändern von verschiedener Stärke und Länge, die gebündelt, aufgerollt oder in die Patronenhülsen eingeschüttet zur Anwendung [3]) kommen.

Die Herstellung des Plastomenits [4]) und der körnigen Jagdpulver ist in Guttmann, „Die Industrie usw.", S. 517 beschrieben worden [5]).

Verpackung. Zur Vermeidung der Änderung der ballistischen Eigenschaften durch Verlust von Gelatinierungsmittel und durch Feuchtigkeitsaufnahme ist es nötig, das rauchschwache Pulver in luftdichten Pulverkasten aufzubewahren, die aus Kupfer oder aus mit Metallblech ausgeschlagenen Holzkisten mit aufschraubbarem Deckel nebst Gummidichtung bestehen [6]).

---

[1]) Vgl. Nathan, Chem. news **99**, 153 (1909).

[2]) Journ. soc. chem. ind. **38**, 367 R. (1919).

[3]) Über Anordnung in der Gewehrpatrone vgl. Neumann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 171 (1919).

[4]) Vgl. Wille, „Plastomenit", Berlin 1898.

[5]) Vgl. auch Schnayder, Zeitschr. d. österr. Ing.- u. Arch.-Ver. **64**, 611 (1912); Durnford, „Manufacture of nitrolignin and sporting powder", London u. New York 1912; Stadelmann, Chem. a. met. eng. **13**, 361 (1915); Duttenhofer, Brit. Pat. 8776 (1902) (Nachbehandlung durch heißes Wasser).

[6]) Über die Entwickelungsgeschichte der Pulverkasten vgl. Neumann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 414 (1918).

Produktion. Über die Produktion an rauchschwachem Pulver findet man meist nur ungenaue Angaben, da sie in der Statistik in der Regel nicht gesondert aufgeführt ist und da es schwer ist, genaue Zahlen über die Erzeugnisse der Staatsfabriken, in deren Händen die Fabrikation zum großen Teil liegt[1]), zu erhalten. In den deutschen Staatsfabriken betrug die Produktion:

Im Jahre	Nitrocellulose-pulver kg	Nitroglycerin-pulver kg
1905	1 704 900	—
1910	1 439 650	—
1913	1 786 800	—
1914	4 941 800	—
1916	13 601 800	36 750
1917	16 440 900	2 596 750
1918	10 934 550	4 536 750

Die Gesamtproduktion betrug dagegen:

Im Jahre	Militärpulver		Jagd-pulver kg	Insgesamt kg	Davon Ausfuhr kg
	Nitrocellulose-pulver kg	Nitroglycerin-pulver kg			
1905	2 643 900	1 167 150	11 000	3 822 050	859 900
1910	2 064 950	1 946 800	42 900	4 054 650	981 900
1913	3 278 800	3 294 100	103 000	6 675 900	1 456 800
1914	8 330 000	6 285 000	66 900	14 681 900	1 169 800
1916	38 872 650	35 427 050	33 100	74 630 700	790 000
1917	46 880 250	46 871 000	18 000	93 769 250	345 400
1918	41 316 000	59 172 000	51 500	100 539 400	21 820

Die Monatshöchstproduktion betrug im Oktober 1918 9574 t.

Die Einfuhr kommt gegenüber diesen Zahlen nicht in Betracht. Sie betrug beispielsweise in den Jahren 1912 und 1913 nicht mehr als etwa 30 000 kg.

In den Vereinigten Staaten[2]) soll die Ausfuhr an Schießpulver

im Jahre 1914 . . . 484 790 kg,
1918 . . . 15 399 500 „ ,

in den britischen Staatsfabriken[3]) die Corditproduktion am Ende des Krieges (1918) 35 000 000 kg [2000 t pro Woche][4]) betragen haben.

[1]) Für die Vereinigten Staaten (1900 u. 1905) vgl. Munroe, Proc. U. S. nav. inst. **35**, 716 (1909).
[2]) Hopkins, Journ. ind. eng. chem. **10**, 697 (1918).
[3]) Pope, Journ. chem. soc. **115**, 397 (1919).
[4]) Journ. soc. chem. ind. **38**, 368 R. (1919).

Allgemeine Eigenschaften.

Die äußere Form der rauchschwachen Pulver ist schon an verschiedenen Stellen erwähnt worden. Ebenso wie diese wechseln auch Farbe und physikalische Beschaffenheit je nach der Zusammensetzung und den nicht explosiven Beimengungen. Reine Nitrocellulosepulver sind gewöhnlich schmutziggelb bis braun oder grau. Die Farbe der Nitroglycerinpulver wechselt zwischen lichtem Gelb und Schwarzbraun. Sport- und Jagdpulver sind häufig mit bunten Farbstoffen gefärbt (s. auch S. 204). Die militärischen Pulver (Blättchen-, Würfel- und ganz allgemein die Nitroglycerinpulver, mit Ausnahme des Cordits) sind gewöhnlich wegen ihres Graphitüberzuges glänzend schwarz. Die Masse der gewöhnlichen Nitrocellulosepulver ist hornartig spröde, diejenige der kollodiumwollreichen Nitrocellulose-(Pyrocollodium-)Pulver und die der Nitroglycerinpulver durchscheinend. Die letzteren sind außerdem zähe und gummiartig.

Die Dichte der Pulver wechselt je nach den Bestandteilen und der Herstellungsart[1]). Die Nitroglycerinpulver sind dichter als die Nitrocellulosepulver.

Das rauchschwache Pulver besitzt in chemischer Hinsicht die Eigenschaften der Nitrocellulose, es entzündet sich somit bei Einwirkung höherer Temperatur, durch Flamme und durch mechanische Einwirkungen (Stoß, Reibung). Seine physikalische Beschaffenheit (kleine Oberfläche, harte Körner und Stücke) bietet aber bei diesen Einwirkungen geringere Angriffsflächen gegenüber der staubfeinen, faserigen, trockenen Nitrocellulose dar, so daß es praktisch wesentlich unempfindlicher ist als diese und z. B. durch Funken nur sehr schwer entzündet werden kann. Die rauchlosen Pulver[2]), namentlich diejenigen für größere Geschütze, sind schwerer entzündlich als Schwarzpulver und erfordern zur Entzündung ein stärkeres Zündhütchen und eine Beiladung, die aus Schwarzpulver oder leicht entzündlichem Schießwollpulver besteht. Die Entzündlichkeit ist je nach der chemischen Zusammensetzung und äußeren Form verschieden; Nitroglycerinpulver sind leichter entzündlich als Nitrocellulosepulver, kampferfreie leichter als kampferhaltige, scharfkantige und feinkörnige Sorten leichter als solche aus groben und glatten Körnern mit abgerundeten Kanten und Ecken. Durch Reiben wird das nicht graphitierte Pulver elektrisch und kann so zu elektrischen Entladungen und Funkenbildung Veranlassung geben. Durch heftiges Reiben an glatten Flächen kann es entzündet werden, und zwar um so leichter, je härter oder je weniger gelatiniert es ist. Dieser Umstand hat häufig im Fabrikationsbetrieb zu Bränden und Explosionen Veranlassung gegeben.

---

[1]) Vgl. z. B. bezüglich des Kollodiumwollgehalts D. R.-P. Nr. 300 737 (1917).

[2]) Vgl. auch Riensberg, Art. Monatsh., Januar—Juni 1916, S. 189.

Bei Entzündung können selbst sehr große Mengen (20 000 kg und darüber) ohne eigentliche Explosionserscheinungen abbrennen [1]), wenn keine Steigerung des Druckes stattfinden kann, wenn es also nicht unter festem Einschluß verbrennt; anderenfalls führt der Brand zur Explosion, und zwar um so leichter und heftiger, je kleiner das Korn oder je größer die Oberfläche und je größer die aufgehäufte Menge ist. Berührungen mit detonierenden Sprengstoffen (Initialladungen) und die Anwesenheit größerer Mengen von Schwarzpulver begünstigen den Übergang zur Explosion beträchtlich.

Wenn die Nitrocellulosepulver den Witterungseinflüssen ausgesetzt werden, nehmen sie geringe Mengen von Feuchtigkeit auf. Die Nitroglycerinpulver sind diesen Einwirkungen gegenüber beständiger, verlieren jedoch mit der Zeit bei wechselnder Temperatur und Feuchtigkeit Nitroglycerin [2]).

Chemisch unbeständige Pulver zersetzen sich namentlich bei längerer Einwirkung höherer Temperaturen. Die Zersetzung macht sich durch sauere Reaktion, saueren Geruch und Auftreten von nitrosen Gasen bemerkbar. Ist die Zersetzung stark vorgeschritten, so geht das Pulver in eine teigartige, blasige Masse über.

Auf Schiffen werden die Pulver jetzt allgemein, um den Einfluß erhöhter Temperatur möglichst auszuschalten, in künstlich gekühlten Räumen gelagert [3]).

Zur Verhütung vorzeitiger Explosion hat man auch vorgeschlagen, die Verpackungsstoffe mit Indikatoren [4]) zu färben, die eine eintretende Zersetzung anzeigen sollen. Doch ist diesen und anderen ähnlichen Vorschlägen keine praktische Bedeutung beizumessen.

Die Nitroglycerinpulver sind billiger als die Nitrocellulosepulver, sowohl dem Gewicht als auch dem ballistischen Effekt nach. Ihre Herstellung ist einfacher und leichter, wenn auch gefährlicher, solange die Bestandteile getrennt gehandhabt werden. Die innig gemischte Rohmasse (Gelatine) ist in beiden Fällen gefahrlos zu handhaben, und ebenso steht die eine der anderen Sorte in der chemischen Haltbarkeit, unter der Voraussetzung genügender Reinheit der Rohstoffe, nicht nach [5]).

---

[1]) Vgl. Saposchnikow, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **9**, 187 ff. (1914).

[2]) Vgl. Wehrhahn, Chem.-Ztg. **20**, 706 (1896).

[3]) Für die Vereinigten Staaten vgl. z. B. Ann. rep. chief of ordnance für 1908; Engineering **92**, 238 (1911).

[4]) Vgl. Bouchaud-Praceiq, D. R.-P. Nr. 210 417 und 211 866 (1908); Amer. Pat. 897 923 (1907).

[5]) Über Vor- und Nachteile der Nitrocellulose- und Nitroglycerinpulver vgl. Dawson, Engineering **71**, 297 (1901); ferner ebenda **71**, 345 (1913); **89**, 649 (1910); **92**, 237, 463 (1911); **93**, 565 (1912); Proc. U. S. nav. inst. **38**, 134 (1912); Rusch, Mitt. a. d. Geb. d. Seew. **37**, 23 ff. (1909); Mason u. Crozier, nach Waffen, Sprengst. u. Mun. **6**, 195 ff. (1911); Hawkins, Journ. U. S. art. **38**, 153 (1912); Bravetta, Rivista art. e gen. **29**, 80 (1912), Juli—August; Schnayder, a. a. O., S. 610; Buisson, a. a. O., p. 186 ff.; Grotowski, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **45**, 639 (1914).

Zusammensetzung [1]).

a) Militärpulver.

Die Zusammensetzung der rauchschwachen Pulver für militärische Zwecke ist in den einzelnen Ländern nur wenig verschieden, soweit nicht der Unterschied zwischen Nitrocellulose- und Nitroglycerinpulvern, die je nach dem Land und je nach der Anwendung verschieden bevorzugt werden, und Ausnahmeverhältnisse wie im Kriege [2]) in Frage kommen. So werden in Frankreich, Belgien, Rußland und den Vereinigten Staaten (s. auch S. 206) fast ausschließlich Nitrocellulosepulver, in England und Italien nur Nitroglycerinpulver verwendet. Andere Staaten, wie z. B. Deutschland, Österreich-Ungarn, Japan, Schweden und Norwegen benutzen für Gewehre und (mit Ausnahme von Österreich-Ungarn) für kleinere Geschütze Nitrocellulose-, für größere (besonders Marine-) Geschütze Nitroglycerinpulver.

Ein zweiter Unterschied besteht im Nitrierungsgrad der verwendeten Nitrocellulose. Es finden bei der Pulverfabrikation sowohl die Schießwolle, wie die Kollodiumwolle Verwendung. So bestehen z. B. die reinen Nitrocellulosepulver in der Hauptsache aus Schießbaumwolle, die Nitroglycerinpulver zum Teil aus Schießbaumwolle, zum Teil aus Kollodiumwolle. Manche Treibmittel bestehen aus beiden Arten von Nitrocellulose, die entweder direkt durch einen entsprechend geleiteten Nitrierungsprozeß oder durch nachträgliches Vermengen der getrennt hergestellten Sorten erhalten werden, andere (z. B. amerikanische) auch aus hochprozentiger löslicher Nitrocellulose (Pyrocollodiumpulver).

Im übrigen wechselt die genauere chemische Zusammensetzung der Militärpulver im Laufe der Zeit mit den praktischen Erfahrungen und den Anforderungen.

Nitrocellulosepulver. Das französische „poudre B" [für Feldgeschütze „BC", für Belagerungsgeschütze „BSP", für Gewehre „BF";

---

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 177; ferner Guttmann, Dingl. polyt. Journ. **275**, 112, (1890); **293**, 95ff. (1894) und Journ. soc. chem. ind. **13**, 575 (1894); Chalon, Le génie civil **16**, 467 (1895); Munroe, Journ. amer. chem. soc. **15**, 1 (1893); **18**, 819 (1896);

für Österreich: Vedette vom 21. Aug. 1901 und vom 27. Juni 1906; Knobloch, „Munition d. k. u. k. Land- u. Schiffsartillerie", Pola 1901 (Bezeichnungen); Milit. Presse 1909, Nr. 1, nach Milit.-Wochenbl. 1909, S. 235 (Gewehrpulver); Kriegstechn. Zeitschr. **15**, 471 (1912) (Geschützpulver); Niger, Hugos Jagdztg., nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 414 (1909) (Allgemeines); Grotowski, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **45**, 636 (1914);

für Spanien: Aranaz, Mem. de artill. 1908, April; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 283 (1908);

für Japan: Saposchnikoff, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 69 (1906);

für Brasilien: Porto, Riv. marit. brazileira 1911, nach Engineering **92**, 237 (1911). Über Benennungen von Militär- und Jagdpulvern vgl. Schuß u. Waffe **1**, 8 (1907).

[2]) Für Großbritannien vgl. Journ. soc. chem. ind. **38**, 368 R. (1919).

Marinepulver „BM“ [1])] besteht aus einer Mischung von hoch- und niedrig nitrierter Nitrocellulose mit 2 Proz. (seit 1896) oder 8 Proz. (seit 1906) Amylalkohol („AM“), der neuerdings (1910) durch 1,5 bis 2 Proz. Diphenylamin [„D“] [2]) ersetzt ist. Das Verhältnis von hoch zu niedrig nitrierter Nitrocellulose ist bei Marinepulver 55 : 45 [3]), bei Gewehrpulver 80 : 20. Die Löslichkeit in Ätheralkohol beträgt bei diesem 20 bis 30 Proz., bei jenem bis zu 50 Proz. [4]). Der Stickstoffgehalt schwankt zwischen 11,5 und 11,9 Proz. Als Gelatinierungsmittel dient eine Mischung aus 9 Tln. Äther und 5 Tln. 95 proz. Alkohol. Die äußeren Formen sind Blättchen und Streifen, die gebündelt oder (als Teilladungen für Steilfeuergeschütze) spiralförmig in der Ebene zusammengerollt sind. Die neueren Gewehrpulver (Blättchen) sind äußerlich mit Graphit geglättet, was bei sämtlichen älteren Sorten nicht der Fall war, und zwar ist die Graphitierung stärker als bei den deutschen Pulvern.

Das seit 1902 nicht mehr gefertigte französische Geschützpulver „BN“ war aus

41,3	Tln.	löslicher	Nitrocellulose,
29,1	„	unlöslicher	
19	„	Bariumnitrat,	
8	„	Kaliumnitrat,	
2	„	Natriumcarbonat	

zusammengesetzt. Vermutlich bestand der fehlende Rest von 0,6 Proz. aus Gelatinierungsmittel und Feuchtigkeit.

Die Streifen der jetzt gebrauchten französischen Geschützpulver sind, um ein leichteres Bündeln zu ermöglichen, in der Längsrichtung geritzt. Sie sind auch mitunter zum Zwecke der Unterscheidung gefärbt (z. B. als Kriegspulver mit Methylorange).

Das deutsche Gewehr- und Geschützblättchenpulver („Gew. Bl. P.“ und „Gesch. Bl. P.“) bestand ursprünglich aus 95 Proz. Schießwolle von 12,7 Proz. Stickstoffgehalt, und etwa 5 Proz. Essigäther. Das erstere (für das Gewehr 88) hatte die Form von 1,7 qmm großen Blättchen von 0,25 mm Dicke und war hergestellt durch Gelatinieren von 100 Tln. Schießwolle (12,6 bis 12,8 Proz. Stickstoff) mit 70 Tln. Essigäther, 30 Tln. Alkohol und 2 Tln. Kampfer. Später bestand das Gewehrpulver aus 3 Tln. Schießwolle, 1 Tl. Kollodiumwolle neben Kampfer und etwa 2 Proz. flüchtigen Bestandteilen (Ätheralkohol, Feuchtigkeit), das Geschützpulver aus 93 Proz. gleichartiger Nitrocellulose neben 7 Proz. Centralit.

---

[1]) Vgl. auch „Manuel à l'usage des sousofficiers chargés des manupulations des munitions et artifices etc.“, Paris 1912, p. 49.

[2]) Berger, Bull. soc. chim. [4] **11** (1912), confér. vom 16. März, p. II u. XI.

[3]) Cochin, Journ. offic. 1911, p. 2992.

[4]) D. Berthelot, Mém. soc. ing. civ. de France [7] **65**, II, 423 (1912).

Das Geschützröhrenpulver („RP“) und das Gewehr-Spitzgeschoß-(S-) pulver („SP“) sind aus derselben mit Ätheralkohol gelatinierten Nitrocellulose und einem Zusatz von Diphenylamin (1 Proz.) oder Centralit und Akardit (bis 7 Proz.) und Natriumoxalat (0,5 bis 3,5 Proz.), auch Kaliumbitartrat (2 Proz.) zusammengesetzt. Die Blättchen des S-Pulvers haben eine Fläche von etwa 1,3 qmm, eine Dicke von etwa 0,3 mm, enthalten 0,5 Proz. Diphenylamin, mitunter auch Natriumoxalat (1 Proz.) und sind stark verdichtet und äußerlich graphitiert.

Ebenso zusammengesetzt ist das spanische Pulver, sowie das österreichische, mit Aceton gelatinierte Scheibchenpulver für Gewehre. Dieses ist, wie die deutschen Blättchenpulver, graphitiert.

Auch in Belgien werden reine, den französischen ganz ähnliche Nitrocellulosepulver verwendet, die

	40	bis	80	Proz.	unlösliche,
	60	„	20	„	lösliche Nitrocellulose,
mit	1,5	„	5	„	ätherischen Bestandteilen

enthalten, zum Teil graphitiert sind und die Form von Blättchen sowie von glatten und spiralförmigen Streifen haben. So besteht ein Geschützstreifenpulver aus Nitrocellulose mit etwa 12,6 Proz. Stickstoffgehalt, 65 bis 70 Proz. Löslichkeit und einem Gehalt von 1,5 Proz. Centralit als Stabilisator. Die Gewehr- und Pistolenpulver enthalten auch Diphenylamin. Die letzteren außerdem 1,5 Proz. Bariumnitrat. Gewisse Sorten enthalten weiter bis zu 4,5 Proz. Dinitrobenzol.

Die älteren belgischen Pulver, die noch zum Teil im Jahre 1914 verwendet wurden, waren mit Essigäther gelatiniert. Bei den neueren wurde Ätheralkohol verwendet.

Ein Pulver für Browning-Pistolen, ein sehr feingewalztes und graphitiertes Blättchenpulver, besteht nach Angaben der Pulverfabrik Caulille aus

97,55	g	Schießwolle,
1,426	„	Diphenylamin,
0,012	„	Sublimat,
0,012	„	Harnstoff,
1,000	„	Bariumnitrat.

Das russische „Pyrocollodion“-Pulver [1]) für Schiffsgeschütze besteht aus einer durch direkte Nitrierung hergestellten löslichen Nitrocellulose mit 12,44 Proz. Stickstoffgehalt. Dieses Pulver ist aber später durch das französische „poudre B“ ersetzt worden (Buisson), und

[1]) Mendelejew, Journ. de la marine russe 1895; Bull. soc. d'encour. [4] **10**, 1100 (1893); Morskoii sbornik **268**, 38 (1895); **271**, 34 (1896); **272**, 39 (1896); Engineering **63**, 180 ff. (1897); Magnin, Rev. d'art. **51**, 105 (1897/98); Mon. scient. **49**, 510 (1897); Bernadou, Proc. U. S. nav. inst. **23**, 645 (1897) u. **24**, 605 (1898), sowie derselbe: „Smokeless powder, nitrocellulose usw.“, New York 1901, p. 97; Guttmann, Dingl. polyt. Journ. **301**, 18 (1896).

zwar wurde es noch im Jahre 1918 in Form von Streifen mit 30 mm Breite und bis 5,5 mm Dicke und von Röhren bis 17 mm Durchmesser und mit Diphenylamin als Stabilisator verwendet.

Das russische Gewehrpulver für Spitzgeschosse ist ähnlich dem deutschen S-Pulver zusammengesetzt. Es besteht aus Nitrocellulose mit 28 Proz. Löslichkeit und 12 Proz. Stickstoffgehalt und enthält 0,7 Proz. Diphenylamin neben 2 Proz. Kampfer.

Die Geschützpulver gleichen den französischen Streifenpulvern. Als Stabilisator dient Amylalkohol und Diphenylamin. Die Nitrocellulose besitzt 12 Proz. Stickstoff und bis zu 40 Proz. Löslichkeit. In Feldgeschützen werden auch Röhrenpulver gebraucht.

Für das rumänische Pulver wird Nitrocellulose von 20 Proz. Löslichkeit verwendet. Als Stabilisator ist zum Teil Centralit und Diphenylamin nebeneinander (4 : 1) beigemischt; die durch Diphenylamin entstehende Mißfarbe wird durch Zusatz von Ruß verdeckt.

Das amerikanische[1]) Pulver für Armee- und Marinegeschütze ist aus hochlöslicher, mit Ätheralkohol gelatinierter Nitrocellulose mit mindestens 12,6 Proz. Stickstoffgehalt und 2 bis 3 Proz. flüchtigen Bestandteilen in Form von 10 mm langen und meist 4 mm dicken Zylindern mit sieben Längskanälen von 0,2 mm Durchmesser zusammengesetzt. Als Stabilisator dient (seit 1900) ein Zusatz von 1 Proz. Diphenylamin. Früher wurde eine geringe Menge Rosanilin als Zersetzungsanzeiger zugesetzt[2]).

Das amerikanische Gewehrpulver für Armee und Marine soll dagegen früher aus einer Mischung von löslicher und unlöslicher Nitrocellulose mit Zusatz von 15 Proz. Baryt-, 4 Proz. Kalisalpeter und 1 Proz. Calciumcarbonat als Stabilisator[3]) zusammengesetzt gewesen sein, besteht aber heute[4]) aus mit Ätheralkohol gelatinierter „Pyrocellulose" mit 12,4 Proz. Stickstoffgehalt und Diphenylamin. Es ist graphitiert[5]).

Das in der Schweiz und in Dänemark verwendete sogenannte „Normalpulver" besteht aus Schießwolle mit einem Zusatz von 2 Proz.

---

[1]) Rep. chief of ordnance 1897, p. 37; 1898, p. 19, 50; Strauss, Proc. U. S. nav. inst. **27**, 733 (1901); Ames, Journ. U. S. art. **23**, I, 126 (1905); Hudson Maxim, Scient. amer. **104**, 63 ff. (1911); Weaver, a. a. O., S. 182; Hawkins, Journ. U. S. art. **38**, 142 (1912); Earle, Proc. U. S. nav. inst. **40**, 1041 (1914).

[2]) O'Hern, Smithsonian rep. 1914, p. 249.

[3]) Walke, „Lectures on explosives", New York; Sanford, „Nitroexplosives", London 1906.

[4]) Rep. chief of ordnance 1898, p. 19, 50; Army a. navy journ. 1908, Nr. 2334.

[5]) Über Entwickelung der amerikanischen Pulver vgl. Schüpphaus, Journ. soc. chem. ind. **14**, 556 (1895); Munroe, Journ. amer. chem. soc. **15**, 1 (1893); **18**, 819 (1896); Bernadon, Proc. U. S. nav. inst. **23**, 493 (1897); **24**, 25 (1898); ferner Engineering **73**, 563 (1902); **90**, 562 (1910); **91**, 124 (1911) (Hiram Maxims Patente); Hawkins, Journ. U. S. art. **38**, 142 (1912); Earle, Proc. U. S. nav. inst. **40**, 1046 (1914); Journ. U. S. art. 1914, Sept.-Oct.

Harz[1]). Nach Stadlin[2]) besteht das schweizerische Gewehrpulver aus mit Aceton gelatinierter höchst nitrierter Cellulose, die nach dem Gelatinieren ausgewalzt und in dünne Blättchen (1000 auf 1 g) geschnitten ist.

Nitroglycerinpulver. Das englische Cordit[3]) (Mark I) bestand seit 1892 aus

37 Proz.	Nitrocellulose von 12,5 Proz. Stickstoffgehalt und 10 bis 12 Proz. Löslichkeit,
58 „	Nitroglycerin,
5 „	„Mineralgelee", einem Destillationsprodukt des Rohpetroleums.

Es ist unter Zuhilfenahme von Aceton mit dem Nitroglycerin gelatiniert, besitzt die Form von Stäbchen und Schnüren und hat ein spezifisches Gewicht von 1,56. Seit 1901 ist es, weil es wegen seiner hohen Verbrennungstemperatur den Lauf stark angreift, durch das Cordit „MD" (modified) aus

65 Proz.	ähnlicher Nitrocellulose,
30 „	Nitroglycerin,
6 „	Vaselin

ersetzt worden.

Neuerdings wird das Cordit für Gewehre auch in Form von Röhren hergestellt[4]), die eine Länge von 38 mm, einen äußeren Durchmesser von 1 mm und einen inneren von 0,2 mm besitzen, auch soll der Nitroglyceringehalt auf 23,5 Proz. herabgesetzt worden sein[5]).

Die neueren Sorten werden mit „R. D. B."- und „Admiralitäts"-Cordit bezeichnet, wobei im Weltkrieg für R. D. B.-Cordit aus Mangel an Aceton auf Äther-Alkohol als Gelatinierungsmittel und damit auf Kollodiumwolle an Stelle von Schießwolle, wie beim Ballistit, zurückgegriffen werden mußte[6]).

Die Fäden und Röhren sind zwischen 28 und 41 mm lang, und für Gewehre 1,3 mm, für Geschütze je nach dem Kaliber 0,82 bis 12,4 mm dick.

Das Cordit wurde eine Zeitlang auch in der amerikanischen Marine verwendet[7]).

---

[1]) Vgl. Daniel, „Dictionnaire etc.", p. 583; Mém. poudr. salp. **11**, 123 (1901).

[2]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 372 (1917).

[3]) Abel u. Dewar, Brit. Pat. 11664 (1889); D. R.-P. Nr. 51189 (1889); Macroberts, Journ. soc. chem. ind. **9**, 476 (1890); Scott, Rev. d'art. **39**, 464 (1891/92); ferner ebenda **43**, 278 (1893/94); Guttmann, Dingl. polyt. Journ. **301**, 15 (1896); Nathan, Chem. news **99**, 153 u. 159 (1909); Neumann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 171 (1919).

[4]) Brit. Pat. 24700 (1910); Arms a. explos. **19**, 100 (1911).

[5]) Proc. U. S. nav. inst. **38**, 164 (1912).

[6]) Journ. soc. chem. ind. **38**, 368 R. (1919).

[7]) Vgl. Earle, a. a. O.

Auch in Österreich-Ungarn ist ein mit Aceton gelatiniertes Nitroglycerinpulver vom Cordittypus mit 30 bis 40 Proz. Nitroglycerin und einer Nitrocellulose von 13,2 bis 13,4 Proz. Stickstoffgehalt, jedoch ohne Vaselinzusatz, für kleine Geschütze in Form von „Plättchen“, für große in Form von Ringen eingeführt.

Das italienische[1]) „Filit“ (seit 1890) besitzt Schnur-(Stäbchen-)form mit der Zusammensetzung von Nobels Ballistit[2]):

50 Tle. Kollodiumwolle von 11,2 bis 12 Proz. Stickstoffgehalt,
50 „ Nitroglycerin, neben ursprünglich
1 Tl. Anilin und Kampfer, jetzt nur Diphenylamin.

Im Weltkrieg wurde es auch als Treibladung in Minenwerfern und für besondere Zwecke in Form filzartig zusammengepreßter Ringe als Spreng- und Zündladung in Geschossen benutzt[3]).

Das seit 1894 eingeführte „Solenit“ ist eine Abart von Cordit in Röhrenform mit der Zusammensetzung:

66 Proz. Kollodiumwolle,
33 „ Nitroglycerin,
1,1 „ Vaselin.

Jenes wird in Marine- und Feldgeschützen, dieses in Gewehren benutzt.

Das deutsche Würfelpulver („W. P.“) besteht aus

60 Proz. einer gemischten Nitrocellulose von 50 bis 70 Proz. Löslichkeit und 12,6 bis 12,7 Proz. Stickstoffgehalt und
40 „ Nitroglycerin.

Es enthält neuerdings 0,5 bis 1,0 Proz. Centralit, hat die Form von Würfeln, während andere Pulver ähnlicher Zusammensetzung aus Platten und Röhren bestehen.

Das deutsche lösemittelfreie Nitroglycerinwürfelpulver ist aus

63 Proz. Nitrocellulose von etwa 66 Proz. Löslichkeit,
30 „ Nitroglycerin,
7 „ Centralit

zusammengesetzt.

---

[1]) L'Esercito italiano, nach Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **21**, Not. 47 (1890); Istruz. prat. di artigl. **6**, IV, nach Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **24**, 417 (1893); Marazzi, Parlamentsber. 1900, nach Kriegstechn. Zeitschr. **3**, 423 (1900); Cascino, „Il tiro, gli esplosivi e le armi della fanteria“, Bologna 1901.

[2]) Brit. Pat. 1471 (1888); D. R.-P. Nr. 51471 (1889); 56785 (1890); Castner, Prometheus **2**, 247 (1891); Wehrhahn, Chem.-Ztg. **16**, 1278 (1892); Mitt. a. d. Geb. d. Seewes. **20**, 285 (1892); Landauer in „Fehlings Handwörterbuch d. Chemie“, **6**, 208, Braunschweig 1898.

[3]) Vgl. auch Berger, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 150, 169 (1906); Spaccamela, Rivista art. e gen. **26**, III, 199 (1909).

Die Nitroglycerinröhrenpulver enthalten

25,3—29,3	Tle.	Nitroglycerin,
4 — 7	„	Centralit,
0,5	„	Vaselin oder Ammoniumoxalat,
0,5	„	Natriumbikarbonat,
0,1	„	Graphit.

Das norwegische Ballistit besteht aus

50	Proz.	Nitrocellulose,
40	„	Nitroglycerin,
5	„	Nitronaphthalin und
5	„	eines „flüssigen Stabilisators von hohem Siedepunkt".

Das frühere amerikanische Geschützpulver von Hudson Maxim und Schüpphaus[1]) bestand aus

81,8	Proz.	unlöslicher Nitrocellulose	von 13,3	Proz.	Stickstoffgehalt,
8,2	„	löslicher „	„ 12,0	„	„
9,0	„	Nitroglycerin,			
1,0	„	Harnstoff			

und hatte bereits die Form der mehrfach durchbohrten kurzen Zylinder. Es wurde wegen verschiedener in Geschützen vorgekommener Rohrdetonierer aufgegeben[2]).

Andere Militärpulver. Ein plastomenitartiges Pulver (s. S. 182), bei dem, wie bei dem S. 197 erwähnten Nitroglycerinpulver, keine flüchtigen Lösungsmittel verwendet werden, ist das Trinitrotoluolpulver der Ver. Cöln-Rottweiler Pulverfabriken[3]); es besteht aus Nitrocellulose mit einem hohen Gehalt (20 bis 30 Proz.) an Trinitrotoluol und hat das Aussehen einer harten glänzenden, etwas durchscheinenden Masse. Im Kriege war in Deutschland ein solches Pulver aus Nitrocellulose mit

20	Proz.	Nitroglycerin,
15,25	„	Trinitrotoluol,
3,5	„	Dinitrotoluol,
0,25	„	Centralit

in Form eines Würfelpulvers eingeführt.

[1]) Schüpphaus, Journ. soc. chem. ind. **14**, 556 (1895); Hudson Maxim, Brit. Pat. 16311 (1895); Journ. Frankl. inst. **146**, 375 (1898); The engineer **84**, 97 (1897); (Zusammensetzung u. Fabrikation); Engineering **60**, 367 (1895); **64**, 235 (1897); Schweiz. Zeitschr. f. Art. u. Gen. **35**, 389 (1899).

[2]) Ryves, Scient. amer. **80**, 281 (1899); Hiram Maxim, Engineering **67**, 493 (1899); Hudson Maxim, Scient. amer. **80**, 305 u. 376 (1899); Mc Gahie, ebenda, p. 328 u. 357; Mason u. Crozier, a. a. O.

[3]) Franz. Pat. 410239 und Zusatz No. 18487 (1913); D. R.-P. Nr. 295181 (1913).

Geringe Mengen von Nitrokörpern (bis etwa 4 Proz.), wie Dinitrobenzol (s. S. 205) und Dinitrotoluol, wurden auch früher schon als Zusatz bei Militärpulvern verwendet. So war in Rußland im Kriege ein Nitrocellulosepulver aus graphitierten Stäbchen mit feinem Längskanal von 1,5 mm Länge und 0,5 bis 0,6 mm Durchmesser im Gebrauch, das 0,5 Proz. Diphenylamin und 4 Proz. von 2,4-Dinitrotoluol enthielt [1]).

Das Stabilit von Hudson Maxim [2]) ist gleichfalls ein lösemittelfreies Pulver, das in den Vereinigten Staaten verwendet wurde. Seine Zusammensetzung ist nicht näher bekannt. Vermutlich ist es mit einer durch Trinitroanisol (40 Tle.) gelatinierten Schießwolle (60 Tle.) identisch [3]). Ein solches Pulver ist wegen der besonderen Eigenschaften des Trinitroanisols (s. S. 274) wenig widerstandsfähig und hat vor allem den Nachteil, daß das Trinitroanisol auswittert.

Das Ammonpulver (s. S. 176) besteht aus 85 Proz. Ammonsalpeter und 15 Proz. Korkkohle, die auch durch Erlenholzkohle ersetzbar ist.

b) Jagd-, Sport- und Manöverpulver.

Größere Unterschiede in der Zusammensetzung und Beschaffenheit weisen die Jagd- und Sportpulver [4]) auf, da bei diesen auf die ganz gleichmäßige ballistische Verwertung und damit auf gewisse chemische Eigenschaften weniger Wert gelegt wird. Die für Sportzwecke bestimmten Pulver (Scheibenpulver) und die Jagdpulver für Kugelflinten sind meist vollständig oder wenigstens halb gelatinierte Nitrocellulosepulver und somit ähnlich den militärischen Kriegspulvern zusammengesetzt, während man für Schrotpatronen die schneller verbrennenden halb- und nichtgelatinierten Mischpulver verwendet. Sie bestehen entweder aus sehr feinkörnigen Sorten der vorgenannten militärischen Pulver, oder aus Nitrocellulose mit größeren Zusätzen von Baryt- und Kalisalpeter nach Art des französischen Pulvers „BN" (s. S. 204) und sind häufig zur äußeren Unterscheidung gefärbt. Sie nähern sich daher in ihrer Zusammensetzung den schwarzpulverähnlichen Sprengmitteln.

---

[1]) Vgl. auch Brit. Pat. 18 161 (1901) (Nitroglycerinpulver).

[2]) Vgl. Earle, Proc. U. S. nav. inst. **40**, 1055 (1914); Weaver, „Notes etc.", p. I u. III; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 52 (1915).

[3]) Hudson Maxim, Amer. Pat. 974 900 (1905); Rev. d. produits chim. **13**, 262 (1910).

[4]) Vgl. u. a. über Anforderungen usw.: Hess u. Zigall, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **27**, 441 (1896); Cooper-Key, „A primer of explosives", London 1905, p. 38; ferner für Frankreich: Lheure, Mém. poudr. salp. **13**, 291 (1905/06); für Österreich: Schatzl v. Mühlfort, „Österreich-Ungarns rauchlose Jagdpulver", Wien 1897; Vedette vom 21. August 1901 und 27. Juni 1906. Über Geschichtliches und Entwickelung vgl. Zeitschr. d. deutsch. Vers.-Anst. f. Handfeuerwaffen (Kugel und Schrot) **22**, 2 (1917).

Nahe verwandt mit den Jagdpulvern sind die militärischen Exerzier- und Manöverpulver.

Zu dieser Sorte von Schießmitteln gehören:

α) Gelatinierte Pulver ohne besondere Zusätze, die zwecks leichterer Verbrennung sehr feinkörnig sind:

Die S. 183 erwähnten, durch nachträgliches Auslaugen und Auskochen porös und damit brisant gemachten Pulver, wie

die französischen:

„poudre BC, NL" (nitratée et lavée);

„poudres pyroxylées T"[1]) und „T^bis", die sich vom „poudre B" durch Gelatinierung mit Essigäther und Aceton und ihre geringe Kornstärke (0,1 mm) unterscheiden,

„poudre EF" für Manöverschuß aus Schießwolle und Agar-Agar („gélose"),

die deutschen:

„Rottweiler Blättchenpulver Rauchlos" und

rauchloses „Scheibenpulver P",

mit Essigäther gelatiniertes „Walsroder Kornpulver, Marke Sonne" mit einem Zusatz von 2 Proz. Kreide,

„Troisdorfer Jagdpulver" aus mit Äther-Alkohol gelatinierter, teilweise löslicher Nitrocellulose in Kornform mit Baryt- und Kalisalpeter zum Zwecke der leichten Entzündlichkeit[2]),

das oben genannte österreichische Scheibchenpulver[3]), das als „Rauchloses Pulver Nr. I" aus:

36 Proz. Nitrocellulose,
36 „ Nitroglycerin,
18 „ Barytsalpeter,
10 „ Kohle,

als „Rauchloses Pulver Nr. II" aus:

40 Proz. Nitrocellulose,
40 „ Nitroglycerin,
20 „ Barytsalpeter

besteht und von denen das letztere graphitiert ist,

---

[1]) Über die Leistungsfähigkeit des „poudre T" im Vergleich zu fremden Jagdpulvern (Mullerite, Ballistit) vgl. Bourgaud, Mém. poudr. salp. **16**, 21 (1911/12).

[2]) Vgl. Ost, „Chemische Technologie", Hannover 1911, S. 216.

[3]) Schatzl v. Mühlfort, a. a. O., S. 9.

die englischen:

Manöverpulver aus Cordit ohne Vaselin in Scheibenform mit 32 Proz. Nitroglycerin,

„Ballistit-Jagdpulver" aus

62 Proz. Nitrocellulose und
38 „ Nitroglycerin,

die belgischen Pulver „Mullerite I und II" [1]) und das gleichfalls in Belgien hergestellte „Saxonia"-Pulver,

ein amerikanisches Jagdpulver mit Baryt- und Kalisalpeter und Amylacetat als Gelatinierungsmittel [2]).

Eine neuerdings viel genannte hierher gehörende Pulverart sind die Schmidtschen Pulverpreßkörper [3]), die nicht aus mehreren, sondern aus einem Stück bestehen und das Laden von Patronen ohne Abwägen ermöglichen.

β) Halbgelatinierte Pulver mit größeren Zusätzen in Form von Blättchen und Körnern:

die englischen:

„EC"-(Explosives Company) Pulver von Reid and Johnson [4]) (1882) aus:

54 Proz. löslicher und unlöslicher Nitrocellulose zu etwa gleichen Teilen (28 : 26),
38 „ Baryt- und Kalisalpeter,
4 „ Cellulose,
2 „ Kampfer;

und „Amberit" [5]), das

20 Proz. Baryt- und Kalisalpeter und bis zu
10 „ Paraffin enthält;

---

[1]) Vgl. Mém. poudr. salp. **11**, 114 (1901).

[2]) Vgl. Munroe, VI. intern. Congr. f. angew. Chem., Rom 1906, **2**, 670 (1907).

[3]) Vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 320 (1913); **9**, 387 (1914); **10**, 70 (1915); D. R.-P. Nr. 286784 (1913) (Oberflächengelatinierung). Vgl. auch vorher Hiram Maxim, Arms a. explos. 1895 (September und Oktober); 1896 (Januar).

[4]) Brit. Pat. 619 (1882); D. R.-P. Nr. 18950 (1882); Guttmann, Dingl. polyt. Journ. **249**, 513 (1883); Jacksch, Chem.-Ztg. **14**, 303 (1890).

[5]) Über ursprüngliche Zusammensetzung (mit Nitroglycerin) vgl. Brit. Pat. 11383 und 19068 (1891); ferner Macdonald in „The rise and progres etc.", p. 63.

die französischen:

„poudre pyroxylée J“ von Bruneau [1]) aus:

83 Proz. Nitrocellulose,
17 „ Ammoniumbichromat,

oder in der später abgeänderten Zusammensetzung aus:

83 Proz. Nitrocellulose,
14 „ Ammoniumbichromat;
3 „ Kaliumbichromat;

„poudre pyroxylée M“, einer mit Auramin gelb gefärbten Mischung aus:

71 Proz. Nitrocellulose (davon 15 bis 20 Proz. löslich),
20 „ Barytsalpeter,
5 „ Kalisalpeter,
3 „ Kampfer und
1 „ Agar-Agar;

„poudre pyroxylée R“, das kaum mehr gefertigt wird und sich vom „poudre M“ durch einen geringeren Gehalt an Nitrocellulose [55 Proz.] [2]) unterscheidet.

„poudre pyroxylée S“ [3]) aus:

28 Proz. löslicher Nitrocellulose,
37 „ unlöslicher „
29 „ Baryt- und
6 „ Kalisalpeter [4]);

die belgischen:

Manöverpulver aus:

75 Proz. Nitrocellulose
25 „ Alkalinitraten;

„Coopal“-Pulver [5]) mit Barytsalpeter und Harz;

Kornpulver „Clermonite“ [6]) gleichfalls mit Nitraten,

---

[1]) Vgl. auch Barral, Mém. poudr. salp. **5**, 215 (1892); für Österreich: Hess u. Zigall, a. a. O., S. 477.

[2]) Vennin u. Chesneau, „Les poudres et explosifs“, Paris u. Lüttich 1914, p. 434.

[3]) Mém. poudr. salp. **3**, 13 (1890).

[4]) Vgl. auch über die „poudres pyroxylées“: Courtois-Suffit, Mém. poudr. salp. **16**, 99 (1911/12).

[5]) Mém. poudr. salp. **11**, 115 (1901).

[6]) Mém. poudr. salp. **11**, 114 (1901); Deutsche Waffenztg. **17**, 114 (1911); Das Schießwesen 1901, S. 321 (ballistische Eigenschaften).

das österreichische rauchlose Jagd- und Scheibenpulver, welches neben Nitrocellulose Nitroglycerin, Barytsalpeter und Holzkohle oder Vaselin enthält.

γ) Oberflächlich gelatinierte (gekörnte) Mischpulver:

Das „Spiralit“[1]), eine in Papierform nitrierte Cellulose, die mit organischen Salzlösungen, Kollodium u. a. behandelt ist;

das bereits im Jahre 1864 erfundene[2]), besonders in England verwendete „Schultze-Pulver“ aus etwa

50 Proz. gereinigter nitrierter Holzsubstanz, oder auch gemischter Nitrocellulose verschiedener Löslichkeit als Grundlage und einem Gehalt bis zu
13 „ nicht nitrierter Cellulose,
33 „ Baryt- und Kalisalpeter,
4 „ Paraffin;

das deutsche „Schultze-Pulver, Marke Wolf“;

das englische „Imperial-Schultze-Pulver“ mit

82 Proz. Nitrocellulose,
10 „ Barytsalpeter,
8 „ Vaselin;

das „Haslocher rauchlose Pulver, Marke Fasan“, mit Sauerstoffträgern, Vaselin und Pflanzengummi;

das „Troisdorfer Jagdpulver“ mit 22,5 Proz. Baryt- und 1,1 Proz. Kalisalpeter neben Centralit und Diphenylamin, und ferner:

das „Walsroder LDP Wolffmarke“ mit

10 Proz. Barytsalpeter,
7 „ Fett,
3 „ Agar-Agar,
2 „ Leim;

eine Plastomenit-Art (s. S. 182) aus:

70 Proz. Nitrocellulose,
23 „ Barytsalpeter,
2 „ Kaliumchromat und
5 „ Trinitrotoluol.

---

1) Vgl. Hess u. Zigall, a. a. O.
2) E. Schultze, „Das neue chemische Schießpulver“, Berlin 1865; D. R.-P. Nr. 38363 (1886) (Neuere Sorte mit „nitriertem“ Harz).

Die gut gelatinierten Pulver haben den Vorzug größerer Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse, insbesondere gegen Feuchtigkeit und damit größerer ballistischer Gleichmäßigkeit; die Mischpulver den Vorzug leichterer Verbrennlichkeit und damit geringerer Neigung zur Rostbildung infolge vollständigerer Verbrennung.

Art der Anwendung[1]. Die Schießpulver für Handwaffen und Schnellfeuergeschütze werden heute ausschließlich in Patronenform verwendet, d. h. in Form einer Metallhülse, in die das Pulver eingebracht und auf die das Geschoß aufgesteckt ist (Einheitsmunition). In der Mitte des Bodens der Hülse sitzt das Zündhütchen (bei größeren Geschützen die Schlagzündschraube). Das Pulver der Kleinwaffen ist unmittelbar in die Patronenhülse eingeschüttet, ebenso dasjenige der Feldgeschütze („Patronenkartuschen"), während sich das der Fußartilleriegeschütze, soweit man bei diesen mit verschiedener Ladung schießt, in Kartuschbeuteln („Beutelkartuschen") befindet, welche zur Vermeidung des Nachglimmens aus Seide bestehen, und an deren unterem Teil ein kleiner Beutel mit dem zur besseren Entzündung der Ladung dienenden Beiladungspulver (s. S. 111) angenäht ist. Hier wird Geschoß und Patronenkartusche getrennt und nacheinander in das Rohr eingesetzt. Man hat eine Grundkartusche mit der Beiladung („1. Ladung") und besondere Zusatzkartuschen („2., 3., 4. usw. Ladung"), die je nach Bedürfnis eingesetzt werden.

Bei Jagdpulver für Schrotschuß bestehen die Patronenhülsen, die im vorderen Teil die Schrotladung, im hinteren durch einen Pappe- und Filzpropfen getrennt das Pulver enthalten, aus einem Pappzylinder mit Metallboden.

Im Anschluß an die Anwendungsart des rauchschwachen Pulvers ist auch die **„Pulverhaut"** und das **„Pulvergewebe"**[2] zu erwähnen, von denen jenes aus einer dünnen Haut von Nitroglycerinpulver (50 : 50), dieses aus Kollodiumwollfäden (11,7 Proz. Stickstoffgehalt) hergestellt ist. Beide dienen zur Verbesserung der Entzündung der Pulverladung und zum Ersatz der schwer verbrennlichen, aus Rohseide bestehenden Kartuschbeutel. Zur Erhöhung der Geschmeidigkeit sowie der Stabilität enthalten sie gewisse Zusätze, die meist von der gleichen Art sind wie beim Pulver. Diese „Kartuschbeutelstoffe" haben sich jedoch nur in beschränktem Maße für besondere Zwecke eingeführt.

---

[1]) Für Deutschland vgl. Wille, „Waffenlehre", Berlin 1905; für England: „Handbook of ammunition 1909", London; für Frankreich: Vennin u. Chesneau, „Les poudres etc.", p. 441 und „Manuel à l'usage des sous-officiers etc., p. 175 ff. (Infanteriegeschosse); p. 448 (Artilleriegeschosse).

[2]) D. R.-P. Nr. 113927 u. 114732 (1899); 134473 (1901); D. R.-G.-M. Nr. 180227 (1902); Rohne, Schuß und Waffe **1**, 34 (1907); Rusch, Mitt. a. d. Geb. d. Seewes. **39**, 229 (1911).

III. Brisante Sprengmittel.

Allgemeines und Anforderungen.

Die Zusammensetzung der Sprengmittel ist im großen und ganzen viel mannigfaltiger als die der Schießmittel, da die Anforderungen an diese Gruppe von Sprengstoffen sehr verschiedenartig sind.

Im **Bergwerksbetriebe**[1]) wird fast für jedes Gestein ein besonderes Sprengmittel verwendet, um die Gewinnung möglichst zweckentsprechend und wirtschaftlich zu gestalten. Das Arbeiten unter Tag und in Schlagwetter führenden und solchen Strecken, wo Kohlenstaub auftritt, erfordert Unschädlichkeit der Explosionsgase (Nachschwaden) und Schlagwettersicherheit. Auch der jeweilige Preis der Rohstoffe, sowie die Kosten[2]) und die Sicherheit des Fabrikationsverfahrens spielen bei der Bewertung der Bergwerkssprengmittel eine Rolle.

Zur besseren Handhabung werden die Bergwerkssprengmittel in Patronenform[3]), d. h. in Papierumhüllungen[4]) von bestimmten äußeren Abmessungen verwendet. Sie sollen daher zum Zwecke leichterer Patronierbarkeit und auch besserer Ausfüllung des Bohrloches plastisch oder pulverförmig, nicht aber staubförmig sein.

Von den für **Kriegszwecke** gebrauchten Sprengmitteln verlangt man eine große Brisanz, große Unempfindlichkeit sowohl gegen mechanische Einwirkungen (Stoß, Reibung usw.) als auch gegen Wärme, und vor allem gute Lagerbeständigkeit. Zur Erreichung dieser Eigenschaften und zur Erzielung physikalischer Unveränderlichkeit bei mechanischem Druck werden die Kriegssprengmittel in Form dichter und kompakter, durch Pressen oder Schmelzen hergestellter Massen verwendet. Durch die Formgebung dürfen Änderungen in der chemischen Zusammensetzung nicht eintreten.

---

[1]) Vgl. u. a. Recktenwald, „Sprengstoffe und Schießarbeit beim Steinkohlenbergbau", Kattowitz 1914. Über Auswahl der Sprengstoffe vgl. Hall u. Howell, Bur. of mines, Bull. **48** (1914).

[2]) Vgl. u. a. Witt, Prometheus **21**, 770 (1910).

[3]) Über die patentierten Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung von Sprengpatronen und Sprengladungen vgl. Oelker, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 309 ff. (1916); **12**, 185 ff. (1917); ferner auch D. R.-P. Nr. 300 649 und 300 729 (1916).

[4]) Über ihre Herstellung vgl. Schreiter, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **9**, 353 (1914).

Als Sprengladungen für Granaten[1]) werden im besonderen Sprengmittel vorgezogen, welche sich gießen und dadurch jeder äußeren Form leicht anpassen lassen. Es werden jedoch auch gepreßte Ladungen verwendet. Auch plastische Sprengstoffe sind dafür, aber ohne Erfolg, vorgeschlagen worden. Die Hauptbedingung ihrer Brauchbarkeit ist nämlich, daß sie leicht in eine Form gebracht werden können, die eine Verdichtung oder eine räumliche Verschiebung beim Abschießen ausschließt. Nur dadurch ist die nötige Gewähr für „Schußsicherheit" und gleichmäßige Detonierbarkeit gegeben.

Wo eine Einwirkung auf den Werkstoff der Umhüllung (Granaten) befürchtet wird, oder wo man aus Sicherheitsgründen eine getrennte Lagerung von Sprengladung und Geschoß vorzieht, schließt man das Sprengmittel auch in besondere Hüllen aus Pappe oder anderem widerstandsfähigen Stoff[2]) ein, und nimmt die „Laborierung" (das Laden) des Geschosses erst kurz vor dem Gebrauch[3]) vor.

An die Sprengmittel für Nahkampfmunition (Handgranaten, Wurfminen) stellt man nicht die strengen Anforderungen, die für Artilleriegeschoßladungen nötig sind, da sie nicht den starken mechanischen Stoß beim Abschuß auszuhalten haben. Noch weniger ist dies der Fall bei Sprengstoffen für Abwurfbomben und vollends für Infanteriegeschosse[4]) und Flugzeuggeschütze. Für diese Zwecke verwendet man im Kriege vielfach als Aushilfe, d. h. als Notbehelf, nicht als vollwertigen Ersatz, die Bergwerkssprengstoffe in gestopftem Zustande, und zwar nicht nur die handhabungssicheren, sondern auch die stoßempfindlicheren Chlorat- und Perchloratsprengstoffe[5]) und solche (schwarzpulverähnliche), die sich durch Zündschnur unmittelbar zur Explosion bringen lassen.

Dieselben (brisanten) Sprengstoffe werden auch als Ersatz zur Herstellung von Sprengmunition für Pioniere benützt, die sonst meist aus Pikrinsäure, in England und Belgien auch aus feuchter Schießbaumwolle und Tonit besteht.

Zur Ergänzung der Eigenschaften werden zusammen mit den Sprengmitteln auch nichtexplosive Stoffe verwendet. Hierher gehören, abgesehen von den Gaskampfstoffen (s. S. 97), die in besondere Behälter oder Geschoßkammern eingeschlossen im Kriege verwendet wurden, die Rauchentwickler (s. S. 470) und die Patronenvorlagen bei

---

[1]) Über allgemeine Anforderungen vgl. Bravetta, Rivista art. e gen. **28**, I, 243 (1911).

[2]) Über verkupferte Sprengladungen vgl. Bichel, Brit. Pat. 6956 (1911).

[3]) Über französische Kriegsmunition vgl. „Manuel à l'usage des sous-officiers etc.", p. 398; über belgische Festungsartillerie-Munition: „Instruction sur les munitions et artifices de l'artillerie de forteresse", Brüssel 1913.

[4]) Vgl. u. a. Abel, Chem. news **24**, 127 (1871).

[5]) Vgl. Matignon, Rev. génér. des sciences pures et appl. **28**, 6, 50 (1917).

Bergwerkssprengmitteln zur Herbeiführung größerer Wettersicherheit (s. S. 86) und zum Unschädlichmachen der Detonationsgase[1]) und schließlich besonders präparierte Patronenhüllen[2]) und andere für ähnliche Zwecke bestimmte Überzüge[3]).

Anwendungsgebiet. Das Anwendungsgebiet der Sprengmittel beschränkt sich nicht nur auf den Abbau von Gesteinsschichten im Bergwerksbetrieb oder auf militärische Zerstörungsarbeiten, sondern es erstreckt sich auch auf landwirtschaftliche Kulturarbeiten, wie Stockroden, Stubbensprengungen, Bodenauflockerung usw. Ferner dienen die Sprengmittel in Petarden und Kanonenschlägen zur Hervorrufung von Knallsignalen als Kennzeichen von Standorten bei Manöverübungen und als Warnungszeichen auf Eisenbahnen (s. S. 460 u. 470) und auf hoher See und schließlich in Wetterkanonen und Wetterbomben zur Zerstreuung aufziehender Gewitter[4]).

Äußere Beschaffenheit und allgemeine Eigenschaften. Den Anforderungen der Bergwerkssprengmittel werden hauptsächlich die Sprengstoffmischungen, denen der Kriegssprengmittel die chemisch einheitlichen Sprengstoffe gerecht.

Bei den mechanisch gemengten Sprengmitteln soll zwar die Mischung möglichst innig sein, doch ist es nicht immer nötig, daß zu diesem Zwecke alle Bestandteile in den feinsten Zustand übergeführt sind, einzelne derselben werden vielmehr absichtlich in gröberer Form beigemischt, entweder um die chemische Reaktionsfähigkeit beim Lagern zu vermindern, oder um gewisse physikalische und sprengtechnische [s. S. 30 [5])] Effekte zu erzielen.

Die Hygroskopizität, die Wasseraufnahmefähigkeit, ist ein wesentlicher Faktor für den Umfang der Verwendbarkeit von Sprengmitteln, besonders von solchen, die einer langen Lagerung, wie z. B. für militärische Zwecke, unterworfen oder die in nassem Gestein und bei Unterwassersprengungen verwendet werden. Es sind daher Sprengmittel, welche lösliche und hygroskopische Salze (Natrium-, Ammoniumnitrat usw.) enthalten, durch wasserdichte Umhüllungen[6]) vor der Wasseraufnahme zu schützen. Die Patronen der hygroskopischen Bergwerkssprengstoffe werden daher äußerlich mit einem Paraffinüberzug versehen. Es ge-

---

[1]) Price, Amer. Pat. 354 345 (1886); Burgess, Brit. Pat. 12 988 (1909); Walker, Amer. Pat. 925 670 (1909); Macauly, Brit. Pat. 2820 (1911); Young, Amer. Pat. 1 007 409 (1911); vgl. auch Arms a. explos. **19**, 62 (1911).

[2]) D. R.-P. Nr. 84 514 (1895) (Asbestpapier); Franz. Pat. 422 583 (1910) u. Chalon, „Les explosifs etc.“, p. 410 (Aluminium).

[3]) Mutzka, D. R.-P. Nr. 91 731 u. 92 173 (1896) (Chrom- u. Formaldehydleim); Robertson u. Wollenweber, Brit. Pat. 10 062 (1912) (Überzug von Metalloxalat u. -tartrat).

[4]) Vgl. u. a. Mém. poudr. salp. **12**, 31, 59 (1903/04); **14**, 64 (1906/07).

[5]) Vgl. auch Woodbury, Amer. Pat. 1 113 275 (1914) u. 1 124 679 (1915).

[6]) Über Versuche mit Hüllen aus Zinnfolie vgl. Lheure, Mém. poudr. salp. **12**, 10 (1903/04).

schieht dies meist durch Eintauchen von Hand in eine geschmolzene Paraffin-Kolophoniummischung, doch werden auch neuerdings Paraffiniermaschinen [s. S. 329 [1])] benutzt. Auf die Dauer erfüllen aber derartige Hüllen, auch wenn mehrere übereinander angewendet werden, ihren Zweck nicht, da die verwendeten Stoffe mit der Zeit spröde und rissig werden. Bei Unterwassersprengungen sind wegen des starken Wasserdruckes Sprengstoffe in dieser Form überhaupt nicht zu verwenden. Bei militärischen Sprengmitteln, wo die Kosten eine geringere Rolle spielen (militärische Sprengmunition, Kavalleriesprengpatronen, Petarden), verwendet man als Hüllen auch verlötete Blechbüchsen. Diese müssen aber, wenn sie unter Wasser verwendet werden und gegen Wasser empfindliche Sprengstoffe enthalten, vollkommen dicht sein. Ist dies nicht der Fall, so wird, namentlich in den Fällen, wo die Sprengstoffe mit großen Metallmassen (Granaten) zusammenlagern, die bei schroffem Temperaturwechsel auf diesen niedergeschlagene Feuchtigkeit infolge des zwischen dem Innern der Büchse und der äußeren Luft eintretenden Druckausgleichs auch durch die kleinsten Öffnungen in die Büchsen eingesaugt. Das eingedrungene und das an der kalten Geschoßwand aus der eingedrungenen Luft niedergeschlagene Wasser wird im Innern hartnäckig festgehalten und angereichert. Man hat auch die Wasseraufnahme durch gewisse Zusätze [Paraffin [2]), Vaselin, Harz, Kollodium [3]), leicht schmelzbare Nitroverbindungen usw.] zu verhindern gesucht, welche die einzelnen Sprengstoffteilchen überziehen sollen, doch tritt die beabsichtigte Wirkung bei losen Sprengmitteln, wenn überhaupt, nur für ganz kurze Zeit ein [4]). Besseren Schutz gewähren diese Stoffe, wenn der lose Sprengstoff nachträglich zu festen Körpern gepreßt wird. Derartige Körper bieten wegen ihrer kleinen Oberfläche an und für sich schon einen erhöhten Schutz gegen Aufnahme der Feuchtigkeit, und es kann dieser Schutz praktisch vollständig erreicht werden [5]), wenn man nunmehr außerdem noch die gepreßten Körper mit den genannten Schutzstoffen umhüllt. Durch ein derartiges Verfahren wird aber häufig bei indirekt explodierbaren Sprengmitteln die Detonationsfähigkeit stark vermindert, weshalb es im allgemeinen nur bei schwarzpulverähnlichen Sprengmitteln angewendet wird.

Bei losen pulverförmigen Sprengstoffen, die längeren Transporten unterworfen werden, besteht die Möglichkeit, namentlich, wenn sie aus Bestandteilen verschiedenen spezifischen Gewichtes oder verschiedener Korngröße zusammengesetzt sind, daß sie sich mit der Zeit entmischen. Das gleiche kann bei Sprengmitteln, die flüssige Stoffe enthalten, dadurch geschehen, daß durch Aufnahme von Waseer, durch Druck oder

---

[1]) Vgl. auch D. R.-G.-M. 624382 (1914); Kootz, D. R.-P. Nr. 313017 (1917).
[2]) Nobel, Brit. Pat. 1570 (1873).
[3]) Amer. Pat. 34724 (1862); vgl. auch Storer, Rép. chim. appl. 1863, p. 91.
[4]) Vgl. A. Dupré, Ann. rep. insp. expl. **12**, 21 (1887).
[5]) Favier, D. R.-P. Nr. 31411 (1884); Brit. Pat. 2139 (1885).

durch Temperaturwechsel der flüssige Bestandteil verdrängt wird. Man nennt ein solches Verhalten, das besonders bei Dynamiten vorkommt, „Ausschwitzen". Schließlich kann bei hygroskopischen Sprengmitteln eine solche Entmischung dadurch zustande kommen, daß durch nachträgliches Austrocknen nach vorausgehender Wasseraufnahme lösliche Bestandteile, wie anorganische Salze, auswittern[1]). Die Brauchbarkeit eines Sprengstoffs wird durch ein derartiges Verhalten stark beeinträchtigt. Besonders wird bei solchen Sprengstoffen in vielen Fällen die Handhabungssicherheit herabgesetzt, da sich empfindlichere Mischungen (z. B. bei Vorhandensein von Chloraten, s. S. 359) bilden können. Man beugt der Entmischung schon bei der Fabrikation durch Zusammenpressen des Sprengstoffs, oder wo dies nicht angängig ist, durch Körnen vor und nimmt dazu Bindemittel (Klebstoffe, Lacke) und dieselben Stoffe zu Hilfe, die zur Verminderung der Hygroskopizität benützt werden.

Bei den gegen mechanische Einwirkungen empfindlichen Sprengstoffen (Chloratmischungen) erfolgt das Körnen auch aus dem Grunde, weil die feinkörnigen und besonders die staubförmigen Stoffe leichter entzündlich sind und sich somit gegen Reibung und Flamme ungünstiger verhalten als die gekörnten und kompakten Stoffe.

Ein anderer Grund für das Körnen besteht darin, daß man dadurch eine unbeabsichtigte Verdichtung, wie sie beim Besetzen der Bohrlöcher oder beim Schuß im Rohr stattfinden kann, zu verhindern sucht. Eine solche Verdichtung über ein bestimmtes Maß hinaus kann zu Versagern Veranlassung geben.

Bei plastischen Sprengstoffen (Sprenggelatine, Gelatinedynamit, Ammonsalpeter- und Chloratsprengstoffen mit niedriger nitrierten aromatischen Nitroverbindungen usw.) tritt häufig während der Lagerung, namentlich bei erhöhter und wechselnder Temperatur ein Zusammensintern ein. Eine solche Erscheinung hat eine schwerere Detonierbarkeit und Versager (Ausbläser, Explodierer) zur Folge, die ihrerseits wieder zu verschiedenen Übelständen führen, wie giftigen Schwaden, Schlagwetterzündungen, Zurückbleiben von Sprengstoffresten im Bohrloch und dadurch Explosionsgefahr bei der weiteren Verarbeitung und Verwendung des Gesteins, der Kohle usw. Begünstigt wird das Eintreten dieses Übelstandes durch die an und für sich schon schwere Detonierbarkeit der plastischen Sprengstoffe (s. S. 32).

Ein sicheres Mittel zur Vermeidung des Zusammensinterns, das man durch besondere Zusätze zu verhindern gesucht hat[2]), ist noch nicht gefunden worden. Es läßt sich vorläufig nur durch mechanisches Umarbeiten des Sprengstoffs beseitigen.

---

[1]) Vgl. Nettlefold, Chem. news **55**, 241 (1887); Frank, Sitzungsber. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. 1910, S. 79.

[2]) Vgl. u. a. Aubert u. Nauckhoff, Amer. Pat. 1186865 (1916) (Korkpulver).

Allgemeine Zusammensetzung. Die Grundlage der brisanten Sprengmittel bilden gewisse chemische Verbindungen, die bei plötzlicher Zufuhr von Energie fast augenblicklich in einfachere Verbindungen (insbesondere Gase) zerfallen. Es gibt eine ganze Reihe solcher Verbindungen, doch kommen von einheitlichen Stoffen nur Schießbaumwolle und einige der aromatischen Nitroverbindungen als selbständige Sprengmittel zur Anwendung.

Nitroglycerin wird als solches nur in beschränktem Umfang (s. S. 161) gebraucht, dagegen bildet es den Grundstoff einer großen Klasse von Sprengmitteln, der Dynamite. Als Ersatz des Nitroglycerins für nicht gefrierbare plastische Sprengmittel dient das Dinitrochlorhydrin (s. S. 170) und zum Teil auch das Dinitroglycerin (s. S. 168).

Kollodiumwolle wird gleichfalls nicht als Sprengmittel gebraucht, als direkter Zusatz nur in geringen Mengen, in ausgedehntem Maße aber mit Nitroglycerin gelatiniert für Dynamite und als Zusatz für schwer detonierbare (Ammonsalpeter-) Sprengstoffe.

Zu den brisanten Sprengmitteln können auch Ammoniumnitrat, Kalium- und Natriumchlorat, Ammonperchlorat gerechnet werden, da diese Salze eines exothermen Zerfalles fähig sind und demgemäß brisante Wirkung entfalten können. Noch mehr als die genannten Stoffe besitzt das Ammoniumchlorat explosive Eigenschaften, doch ist dieses Salz schon so leicht zersetzlich, daß selbst die Möglichkeit seiner Bildung, z. B. durch chemische Einwirkung von Kaliumchlorat auf Ammoniumnitrat, ausgeschlossen werden muß (s. S. 320).

In bezug auf die Mischungen ist zu bemerken, daß sie entweder aus verschiedenen einheitlichen Sprengmitteln zusammengesetzt sein (Sprenggelatine) oder einheitliche Stoffe als einzigen explosiven Bestandteil (Gurdynamit) oder aber einheitliche Stoffe als Basis enthalten können, welcher brennbare, explosive oder indifferente Stoffe in größerer oder geringerer Menge beigemischt sind (gemischte Dynamite, Ammonsalpeter-, Chlorat-, Perchlorat-, Flüssige-Luft-Sprengstoffe).

Zusätze. Die in der Technik gebrauchten einheitlichen Sprengmittel enthalten mit Ausnahme des Nitroglycerins eine zur vollständigen Verbrennung ungenügende Menge Sauerstoff, so daß sie bei der Detonation Kohlenoxyd und andere giftige Gase entwickeln, die ihre Verwendung unter Tag gefährlich oder wenigstens unwirtschaftlich machen. Es werden ihnen deshalb Sauerstoffträger (Nitrate) beigemengt. Diese Beimengungen haben zur Folge, daß die Detonationsgeschwindigkeit herabgesetzt (s. S. 30), der Gasdruck (Energie) aber durch Erhöhung der Explosionstemperatur gesteigert wird (s. S. 39). Eine Vermehrung des Gasdruckes erreicht man auch durch Ausnutzung der hohen Verbrennungswärme von fein verteilten Metallen, besonders von Aluminium (s. S. 378).

Weitere Zusätze werden zur Verminderung der Stoß- und Reibungsempfindlichkeit (bei Chlorat- und militärischen Sprengmitteln),

zur Herabsetzung der Hygroskopizität (bei Ammonsalpetersprengmitteln) und zur Herbeiführung der Wettersicherheit (bei Sprengmitteln für Kohlengruben usw.) gemacht.

Sprengmittel mit Ammoniumperchlorat und organischen Chlorverbindungen (Dinitrochlorhydrin) bedürfen eines Zusatzes von Salzen, welche die bei der Explosion entstehende freie Salzsäure zu binden vermögen, soweit solche Salze (wie z. B. die Nitrate) nicht schon aus anderen Gründen zugesetzt worden sind.

1. Schießbaumwolle [1]).

Von den Salpetersäureestern wird nur die Schießbaumwolle als einheitlicher Sprengstoff, und zwar zum Füllen von Torpedos und Seeminen, in manchen Ländern [Schweiz und Rußland [2])] auch als Sprengladung in Geschossen größerer Kaliber verwendet. Noch im Kriege 1914 bis 1917 benutzte Rußland die feuchte gepreßte Schießbaumwolle in Geschossen für 15- bis 20-cm-Geschütze. Früher diente sie auch als Sprengmunition für Pioniere und als Zündladung zur Übertragung der Explosion vom Zünder auf schwer detonierbare Sprengstoffe. Die letzten beiden Anwendungsarten sind jedoch seit Einführung der Pikrinsäure in die Sprengtechnik (mit Ausnahme von England, wo noch nasse Schießbaumwolle, und Belgien, wo Tonit verwendet wird) verlassen worden [3]), und seit einigen Jahren wird auch für Seeminen das Trinitrotoluol als Ladung vorgezogen. Auch aus den Torpedoladungen ist die nasse Schießbaumwolle wegen ihrer großen Unempfindlichkeit noch nicht ganz verdrängt worden.

Die Schießbaumwolle wird in Form von mit etwa 400 bis 600 kg/qcm, teilweise auch mit 1500 bis 2000 kg/qcm Druck gepreßten Teilkörpern verschiedener Form verwendet, die dann zu größeren Körpern zusammengesetzt werden. Die Herstellung [4]) der Körper geschieht durch Zusammenpressen der nassen, etwa 50 Proz. Wasser enthaltenden Schießbaumwolle. Das Wasser wird dabei bis auf einen Gehalt von etwa 5 bis 6 Proz. ausgepreßt. Eine Vereinfachung in der Herstellung der zusammengesetzten Ladungen stellen die Preßverfahren der New-Explosives Comp. in London [5]) dar, welche die Ladungen nicht aus Scheiben-

---

[1]) Literatur über Allgemeines vgl. Plach, „Die gepreßte Schießwolle", Pola 1891; über Wirkung, Art der Handhabung u. ä. vgl. Fisher, Journ. roy. unit. serv. inst. **14**, 422 (1870); Förster, „Versuche mit komprimierter Schießbaumwolle", Berlin 1883, 1886, 1888. Über explosive Eigenschaften, Verbrennungsprodukte usw. vgl. Abel, Proc. roy. soc. **13**, 204 (1864); Chem. news **9**, 268 ff. (1864).

[2]) Vgl. Le Yacht (1900), nach Marine Rundschau **11**, 834 (1900); Peloux, Rev. d'art. **83**, 5 (1913).

[3]) Vgl. über den Gebrauch in Frankreich: Hessen, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 296 (1911).

[4]) Vgl. Fisher, Journ. roy. unit. serv. inst. **14**, 423 (1870).

[5]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 233 (1906).

segmenten, sondern aus einem Stück oder aus seitlich gepreßten Längshälften herstellt[1]). Die nach diesen Verfahren erhaltenen Stücke besitzen von vornherein die richtige Form und brauchen nicht mechanisch bearbeitet zu werden. Auch kann wegen der geringeren Anzahl von Teilkörpern eine höhere Ladedichte erzielt werden. Andere neuere Verfahren, bei denen die Pressung zur Erreichung einer höheren Dichte im Vakuum vorgenommen wird, sind von Bell[2]) angegeben worden.

Die gepreßten Körper werden zum Zweck der Verminderung der Stoßempfindlichkeit und sicheren Transportierbarkeit in Wasser gelegt, bis sie einen bestimmten Wassergehalt (in Deutschland etwa 17, in Großbritannien etwa 22,5 Tle. auf 100 Tle. Trockenmasse) aufgenommen haben. Die Schießwolle hat dann je nach dem Preßdruck ein kubisches Gewicht von 1,30 bis 1,45, auf Trockengewicht bezogen, von 1,0 bis 1,28. Sie ist in diesem Zustande durch Sprengkapseln nicht mehr direkt detonierbar, sondern kann nur mit einer Patrone aus gepreßter trockener Schießwolle gezündet werden. Die Zündpatronen sind äußerlich zum Schutz gegen Abbröckeln und zur Erhöhung der Handhabungssicherheit paraffiniert[3]). Der Wassergehalt verhindert auch das Eintreten einer gefährlichen Selbstzersetzung, namentlich, wenn die Schießwolle, wie es gewöhnlich geschieht, einen Zusatz von $1^1/_2$ bis 3 Proz. Kalk[4]) in Form von Schlämmkreide (s. S. 142), welche die etwa abgespaltenen saueren Produkte bindet, erhalten hat. Trotzdem bedarf auch die nasse Schießwolle einer ständigen Kontrolle und Beaufsichtigung.

Zur vollständigen Verbrennung hat man der Schießwolle auch Baryt- und Kalisalpeter beigemischt. Die Mischung führt den Namen Tonit und wird gleichfalls gepreßt und äußerlich paraffiniert. Solche Sprengstoffe wurden noch vor kurzer Zeit in England und besonders in Belgien[5]) als Sprengmunition und für Signalpatronen[6]) auf See verwendet. Das englische Tonit besteht aus

51 Tln. Schießwolle,
49 „ Barytsalpeter,

das belgische aus

50 Tln. Schießwolle,
37,5 „ Barytsalpeter,
12,5 „ Kalisalpeter.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 210934 (1907).

[2]) D. R.-P. Nr. 174347 u. 177032 (1904).

[3]) Über den Wert des Paraffinierens vgl. v. Förster, „Komprimierte Schießwolle", Berlin 1886, S. 27; Gody, a. a. O., S. 450.

[4]) Vgl. Abel, Brit. Pat. 3652 (1867); Mém. poudr. salp. **6**, II, 16 (1893).

[5]) Vgl. Guttmann, Dingl. polyt. Journ. **249**, 509 (1883); Berthelot, „Sur la force etc." **2**, 241; VII. intern. Congr. f. angew. Chem. London 1909, Sect. IIIb, 1909, p. 171; Bruneau, Mém. poudr. salp. **3**, 47 (1890); Gody, a. a. O., S. 464.

[6]) Vgl. Aranaz, Mem. de artill., April 1908.

Da die Mischungen in feuchtem Zustande (zu vierkantigen und zylindrischen Körpern) verpreßt werden, sind sie in ihrer Zusammensetzung geringen Schwankungen unterworfen, die bei den einzelnen Bestandteilen 3 bis 4 Proz. betragen können.

An Stelle des Barytsalpeters hat man im Kriege im englischen Tonit auch Natronsalpeter angewandt und diese Mischung, die dem Gelatinedynamit an Wirkung gleichen soll, mit Sengite (**s**ubstitute **e**xplosive, **n**o **g**lycerine) bezeichnet[1]).

2. Nitroverbindungen[2]).

Von den zahlreichen Vertretern der Nitrokörperklasse haben sich in der Sprengtechnik nur einige Verbindungen der aromatischen Reihe Bedeutung verschafft. Der Verwendung der aliphatischen Nitroverbindungen steht entweder ihre Flüchtigkeit (wie beim Tetranitromethan und Hexanitroäthan, s. S. 285) oder ihre leichte Zersetzlichkeit im Wege.

Allgemeine Eigenschaften.

Unter den aromatischen Nitroverbindungen werden bereits die Mononitroverbindungen (Mononitrotoluol, Mononitronaphthalin) als Sprengstoffzusätze verwendet. Ihr Sprengstoffcharakter kommt aber noch nicht zur Geltung, sie dienen deshalb nur als leicht verbrennliche Kohlenstoffträger. Durch den Eintritt eines Schwefelsäurerestes wird die Verbrennlichkeit dieser Verbindungen gesteigert. Man[3]) hat daher die billigen und leicht zu handhabenden Nitrophenolsulfosäuren in die Sprengstoffchemie eingeführt. Die Dinitroverbindungen lassen sich bereits als selbständige Sprengstoffe praktisch nachweisen, doch ist ihre Detonationsfähigkeit verhältnismäßig gering, so daß sie einer starken Zündung bedürfen. Da sie nicht wie die meisten Monoverbindungen flüssige, sondern feste Stoffe sind, stellen sie bequem zu handhabende und deshalb in ausgedehntem Maße verwendete Zusatzstoffe für Sprengstoffmischungen dar. Erst bei den Trinitroverbindungen, d. h. bei denen, die drei Nitrogruppen auf einen Benzolrest enthalten, ist die Sprengstoffnatur so ausgeprägt, daß sie sich ohne Schwierigkeit praktisch als Sprengstoffe anwenden lassen. Die aromatischen Trinitroverbindungen haben außerdem den besonderen Vorzug,

---

[1]) Chem. trade journ. a. chem. eng. **63**, 383 (1918).

[2]) Literatur: Escales, „Nitrosprengstoffe", Leipzig 1915; Myrin, Svensk kustartilleritidskrift 1915, p. 207; van Duin, „Onderzoekningen over moderne brisante nitro-explosiva", Dissert., Amsterdam 1918; van Duin u. Brackman, Chem. weekbl. **16**, 501 (1919); Oddo, Ann. chim. appl. **11**, 165 (1919).

[3]) Vgl. Häussermann, „Sprengstoffe usw.", S. 13 und derselbe in „Fehlings Handwörterbuch" **6**, 1024 (1898).

daß sie im Gebrauch vollkommen chemisch beständige Körper sind; eine Selbstzersetzung, wie sie bei den Salpetersäureestern (Nitrocellulose, Nitroglycerin) beobachtet wird, ist bei ihnen ausgeschlossen. Trotzdem sie diesen Sprengstoffen an brisanter Wirkung ähnlich sind, sind sie viel handhabungssicherer als diese. In gepreßtem und gegossenem Zustande lassen sie sich ganz gefahrlos mechanisch bearbeiten.

Die Tetranitroverbindungen (Tetranitromethylanilin und Tetranitroanilin) besitzen bereits wieder einen loseren Zusammenhalt in ihrem molekularen Aufbau, was in ihrer größeren Empfindlichkeit und ihrer geringeren Widerstandsfähigkeit höheren Temperaturen gegenüber zum Ausdruck kommt; die vierte Nitrogruppe wird leicht, mitunter schon bei gewöhnlicher Temperatur, abgespalten.

Außer der Anzahl der Nitrogruppen ist auch der sonstige chemische Charakter der Verbindung von Einfluß auf die Brauchbarkeit. So wird durch eine säurebildende (Hydroxyl-, Carbonsäure-, Amid-)Gruppe die Anwendbarkeit in Mischungen und in den Fällen, wo die Sprengstoffe mit Metallen in Berührung kommen (Granaten), wegen der Möglichkeit einer Salzbildung und chemischen Umsetzung beschränkt. Dabei spielt die Wasserlöslichkeit der freien Säure eine große Rolle, da die Bildungsgeschwindigkeit der Salze mit der Wasserlöslichkeit zunimmt. Die Salzbildung ist deshalb bei der wasserlöslichen Pikrinsäure stärker als beim Trinitrokresol [1]), und bei diesem viel stärker als bei dem unlöslichen Hexanitrodiphenylamin.

Ferner ist die chemische Konstitution und die Art der Substitution der Wasserstoffatome nicht ohne Einfluß auf die Explodierbarkeit [2]). Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß der Energieinhalt durch die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes und mit der Vermehrung der Sauerstoff enthaltenden [Nitro-, Hydroxyl-[3]), Sulfonsäure-] Gruppen wegen der vollständigeren Verbrennung zunimmt, während umgekehrt der Zutritt einer sauerstofffreien (Kohlenwasserstoff-, Alkyl-) Gruppe die Energie vermindert.

Die chemische Reaktionsfähigkeit wird jedoch nicht in gleicher Weise beeinflußt. Sie wird vielmehr durch Eintritt von Seitengruppen erhöht, ohne daß dadurch die Empfindlichkeit und Detonationsfähigkeit vermehrt wird. So sind Trinitrotoluol und Trinitrokresol gegen chemische Agenzien (Alkalien, konzentrierte Säuren) und Wärme weniger widerstandsfähig als Trinitrobenzol und Trinitrophenol, sie zersetzen sich leichter, ihre Verpuffungstemperatur liegt niedriger; trotzdem sind sie durch Schlag und Sprengkapselzündung schwerer detonierbar.

---

[1]) Vgl. Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 70 (1911).

[2]) Über Explodierbarkeit usw. der Nitroverbindungen im allgemeinen vgl. Berthelot, Compt. rend, **105**, 1159 (1887); Bull. soc. chim. [2] **49**, 956 (1888); Ann. chim. phys. [6] **16**, 23 (1889); Will, Chem. Ind. **26**, 130 u. 133 (1903); über den Einfluß der Konstitution auf die sprengtechnischen Eigenschaften vgl. auch Stettbacher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 220 (1919).

[3]) Vgl. auch Ritter v. Herz, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 368 ff. (1918).

Andere Gruppen erhöhen die **Empfindlichkeit** und **Detonationsfähigkeit**. So sind Tetranitromethylanilin, Hexanitrodiphenylamin und Hexanitrodiphenylsulfid trotz geringeren Sauerstoffgehaltes detonationsempfindlicher als Pikrinsäure.

Von weiterem Einfluß auf die Brauchbarkeit ist das **physikalische Verhalten** der Verbindungen, und zwar sind es besonders zwei Faktoren, die von maßgebender Bedeutung sind: die Höhe des Schmelzpunktes für die technische Verarbeitung und die erreichbare Maximaldichte (s. S. 35) für die Sprengwirkung. Die Maximaldichte läßt sich durch starkes Zusammenpressen, wobei man Drucke bis zu 3000 kg/qcm anwendet, leichter aber durch Schmelzen und Gießen erzielen. Es ist aus diesem Grunde ein niedriger Schmelzpunkt sehr wünschenswert. Wenn der Schmelzpunkt unter 100° liegt, so läßt sich das Schmelzen vermittelst Wasserdampf vornehmen; es bedeutet dies einen großen technischen Vorteil. Bei Stoffen, die nicht sehr weit über 100° schmelzen (Pikrinsäure, Trinitrobenzol), läßt sich der Schmelzpunkt ohne Einbuße von Sprengkraft durch Vermischen verschiedener Stoffe ähnlicher Zusammensetzung herabdrücken. Ein solcher Zusatz geschmolzener gleichwertiger Sprengstoffe zu Pikrinsäure ist zuerst von der **Chemischen Fabrik Grießheim**[1]) zu dem Zwecke vorgeschlagen worden, um diesen Sprengstoff leichter in eine kompakte Form bringen zu können. **Girard**[2]) hat dann eine große Anzahl solcher Mischungen hergestellt und die Schmelzpunkte bestimmt. Sie liegen zum Teil bis zu 75° unterhalb des Schmelzpunktes des höchst schmelzenden Bestandteiles. So erhält man bei einer molekularen Mischung aus:

Bestandteil	Schmelzp.	Mischung
Trinitrophenol	(Schmelzp. 122°)	einen Schmelzpunkt von 49°
Nitronaphthalin	(„ 61°)	
Trinitrophenol	(„ 122°)	„ „ „ 80°
Dinitronaphthalin	(„ 135°)	
Trinitrophenol	(„ 122°)	„ „ „ 47°
Dinitrotoluol	(„ 71°)	
Trinitrophenol	(„ 122°)	„ „ „ 70°
Trinitrokresol	(„ 107°)	

Mischung aus:

Bestandteil	Schmelzp.	Mischung
10 Tln. Trinitrophenol	(„ 122°)	„ „ „ 108°
1 Tl. Trinitrokresol	(„ 107°)	
2 Tln. Trinitrophenol	(„ 122°)	„ „ „ 78°
1 Tl. Trinitrokresol	(„ 107°)	
1 „ Trinitrophenol	(„ 122°)	„ „ „ 80°
2 Tln. Trinitrokresol	(„ 107°)	
1 Tl. Trinitrophenol	(„ 122°)	„ „ „ 101°
10 Tln. Trinitrokresol	(„ 107°)	

[1]) D. R.-P. Nr. 69897 (1892); vgl. auch Giua, Gazz. chim. ital. **46**, II, 272 (1916).

[2]) Brit. Pat. 6045 (1905); Amer. Pat. 895254 (1905).

Vom Verfasser wurde früher bei ähnlichen Versuchen mit einer molekularen Mischung von reinem Trinitrophenol und Trinitrokresol ein Schmelzpunkt von 80 bis 83° erhalten [1]).

Bei der Herstellung solcher Mischungen ist darauf zu achten, daß man möglichst die eutektischen Gemische erhält, da sonst bei der Erstarrung der eine oder andere Bestandteil auskristallisiert und somit eine Entmischung verursacht. Die eutektischen Mischungen entsprechen gewöhnlich den molekularen Gemischen und zeichnen sich dadurch vor den anderen aus, daß sie innerhalb ganz weniger Grade vollständig schmelzen, während das Schmelzgebiet der anderen Mischungen sehr breit ist. Eine Mischung von 55 Tln. Trinitrotoluol und 45 Tln. Dinitrotoluol schmilzt nach Versuchen des Verfassers z. B. bei 42 bis 44°, während eine solche von 10 Tln. Trinitro- und 90 Tln. Dinitrotoluol bei 39° zu schmelzen anfängt und erst bei 65° vollständig geschmolzen ist [2]).

Die Anwendung solch niedrig schmelzender Gemische als Geschoßfüllungen wird dadurch beeinträchtigt, daß sie schwerer detonierbar sind als die Einzelbestandteile. Es geht dies z. B. daraus hervor, daß nach Versuchen des Verfassers das Trinitroanisol trotz seines höheren Energieinhaltes einer stärkeren Zündung zur Detonation bedarf als das Trinitrotoluol [3]). Auch sind Sprengstoffe, deren Erstarrungspunkt unterhalb von etwa 78° liegt, wegen der flüssigen Ausscheidungen, zu denen sie schon bei mittleren Sommertemperaturen Veranlassung geben, für diese Zwecke nicht brauchbar. Empfindlichere Sprengstoffgemische büßen dadurch außerdem an Schuß-(Rohr-)Sicherheit ein.

Nicht schmelzbare Sprengstoffe (Hexanitrodiphenylamin usw.) macht man dadurch gießbar, daß man sie im Gemisch mit leicht schmelzbaren (z. B. Trinitrotoluol) anwendet.

Daß in gewissen Fällen der Preis [4]) und die Verfügbarkeit des Rohstoffs von großer Wichtigkeit sein kann, braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden. Das gleiche gilt für den Säure-, insbesondere den Salpetersäureverbrauch, zumal die meisten Länder im Salpetersäureverbrauch vom Auslande abhängig sind. In dieser Hinsicht verwerten sich die Nitroverbindungen sehr verschieden, wie dies aus der nachstehenden Tabelle XI hervorgeht. Zu den in der Tabelle eingetragenen Werten ist zu bemerken, daß sie sich auf das Gewicht be-

---

[1]) Über die Schmelzkurven von Tetranitromethylanilin und Hexanitrodiphenylamin mit Nitrotoluolen vgl. Giua, Gazz. chim. ital. **45**, II, 32 (1915); über solche von Pikrinsäure, Tri- und Dinitrotoluol und Mononitronaphthalin vgl. Wogrinz u. Vári, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 249 ff. (1919).

[2]) Vgl. auch Giua, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **47**, 1718 (1914); Gazz. chim. ital. **45**, I, 339 u. 557 (1915).

[3]) Vgl. auch Wöhler und Martin, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 18 (1917).

[4]) Über die Verwendung der Trinitroverbindungen an Stelle von Nitroglycerin für Bergwerkssprengstoffe vom wirtschaftlichen Standpunkt aus, vgl. Mardick, Chem. a. met. eng. **16**, 303 (1917).

Tab. XI. Ausgangsstoff-, Säure- und Stickstoffverwertung bei der Herstellung von Nitroverbindungen[1]).

Sprengstoff	Zulässige Höchstdichte	Ausgangsstoff		Mol.-Gew.	Stickstoffgehalt	Erreichbare Ausbeute		Theoretischer Verbrauch auf 100 kg		Wirklicher Verbrauch (auf 100 kg) an Salpetersäuremonohydrat[3])	Stickstoffausnutzung	Gebrauch an Schwefelsäure[4]) auf 100 kg
		Art	Gehalt im Rohstoff (Steinkohle)		Proz.	auf 100 kg des Ausgangsstoffs kg	in Proz. der Theorie	Chilesalpeter mit 95 Proz. $NaNO_3$	Salpetersäuremonohydrat		Proz.	
Trinitrotoluol . .	1,60	Toluol	etwa 0,01 Proz.	227	18,50	175	71	118,2	83	105	80	300
Trinitrokresol . .	1,64	Metakresol	etwa 0,03, mindestens 0,02 Proz.	243	17,29	Aus 60 proz. Kresol: 100	40,0	169,3	119,2	In Deutschland noch nicht im Großbetrieb hergestellt		
						Aus 90 proz. Kresol: 155	68,8	140,3	89,8			
						Aus 100 proz. Kresol: 175	77,7	97,9	77,7			
Pikrinsäure	1,69	Karbolsäure (Phenol)	0,02 bis 0,05 Proz.	229	18,34	186	76,4	117,2	82,6	110	70	200
		Benzol u. daraus Phenol	0,06 Proz.			234,5	79,7					
		Benzol über Dinitrochlorbenzol				225	76,6			98	84	400
Trinitroanisol . . .	1,61	Benzol	0,06 Proz.	243	17,29	224	72	110,5	77,7	97	80	260
Dinitrobenzol . . .	1,52			168	16,66	210	97	106,5	75	87	86	150
Hexanitrodiphenylamin	1,64			439	22,33 (Gesamt-) 19,14 (Nitro-)	206	73	122,3	86,1	163[5])	53	148
										147[6])	58,6	540[6])
Tetranitromethylanilin[2])	1,68	Dimethylanilin aus Benzol	0,06 Proz.	287	24,40 (Gesamt-) 19,52 (Nitro-)	210	71	124,7	87,7	etwa 300	29?	520
Dinitronaphthalin .	—	Naphthalin	0,2 Proz.	218	12,85	160	90,3	77	53,2	70	76	245
Trinitronaphthalin.	1,4			263	15,97	173	84,4	98,8	69,6	90	77	350

[1]) Über die Verwertung bei verschiedenen Sprengstoffen in den Verein. Staaten vgl. Munroe, Proc. U. S. nav. inst. 35, 717 (1909). — [2]) Vgl. auch über Art der Berechnung Billwiller, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. 12, 6 (1917). — [3]) Aus den nitrosen Abgasen teilweise (zu 5 bis 10 Proz.) wiedergewinnbar. — [4]) Wiedergewinnbar bis auf 5 bis 10 Proz. — [5]) Mit Salpetersäure vom Dinitroprodukt aus nitriert. — [6]) Mit Mischsäure nitriert.

ziehen. Bei Zugrundelegung des Volumens, das für militärische Sprengstoffe ausschließlich in Betracht kommt, tritt eine geringe Verschiebung in den Zahlen ein. Durch Einrichtungen für die Wiedergewinnung der Salpetersäure aus den beim Nitrieren entstehenden nitrosen Gasen erzielt man eine erhebliche Ersparnis an Salpetersäure, die 30 bis 40 Proz. der in der Tabelle angegebenen Verbrauchszahlen betragen kann. Die Schwefelsäure wird stets zum allergrößten Teil (bis zu 90 bis 95 Proz.) wiedergewonnen [1]).

Anwendbarkeit.

Die Eigenschaften der aromatischen Nitroverbindungen kennzeichnen diese Stoffe als ideale Sprengmittel für militärische Zwecke, insbesondere für die Verwendung als Sprengladungen in Geschossen. Während man aber anfangs auf eine möglichst große Sprengkraft den Hauptwert legte, ist heute, nachdem man gelernt hat, auch die Energie sehr unempfindlicher Systeme mit Sicherheit auszulösen, eine möglichst große Unempfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen in den Vordergrund getreten. Man verlangt von diesen Sprengstoffen nicht nur, daß sie der im Laufe der Zeit immer mehr gesteigerten Beanspruchung beim Schuß im Rohr standhalten, sondern daß sie auch die Geschosse befähigen, möglichst tief in die widerstandsfähigsten Ziele (Betonmauerwerk, Panzerplatten) einzudringen, ohne daß der Sprengstoff durch den Stoß, dem er dabei ausgesetzt wird, zur Explosion kommt. Erst der im gewünschten Augenblick in Tätigkeit tretende Zünder soll die Detonation bewirken. Dies ist der Hauptgrund, weshalb heute die bis jetzt allgemein verwendete Pikrinsäure mehr und mehr durch das unempfindlichere Trinitrotoluol verdrängt worden ist.

Weniger von Bedeutung für die Brauchbarkeit der Nitroverbindungen ist die mehr oder weniger giftige Natur derselben. Die Giftigkeit nimmt im allgemeinen mit wachsender Anzahl der Nitrogruppen wegen der Abnahme der Flüchtigkeit und mit der Löslichkeit ab, sie ist jedoch nirgends so groß, daß sie die Verwendbarkeit für kompakte Sprengladungen in Frage stellen würde [2]). Als Sprengstoffzusätze sind aber die giftigeren Verbindungen während der Fabrikation da bedenklich, wo sie in feinpulveriger Form in offenen Apparaten zugemischt werden müssen. Auch bei der Verwendung sollten sie ausgeschlossen werden, namentlich, wenn es sich um schwer detonierbare (Ammonsalpeter- und Chlorat-) Sprengstoffe handelt, da bei solchen durch eine

---

[1]) Über die Verhältnisse beim Trinitrotoluol in Großbritannien und Amerika während des Weltkriegs vgl. Journ. soc. chem. ind. **38**, 368 R. (1919).

[2]) Bezüglich der gesetzlichen Vorschriften in Deutschland vgl. „Grundzüge für die Einrichtung und den Betrieb von Anlagen, in denen gesundheitsschädliche Nitro- oder Amidoverbindungen hergestellt werden" v. 21. Oktober 1911; Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw. **11**, 404 (1911).

unvollständige Detonation eine starke gesundheitliche Belästigung der Arbeiter auftritt (s. S. 322).

Die Nitroverbindungen [1]) wirken meist als Hautgifte. Sie erzeugen Hautausschläge und -entzündungen. Dies ist besonders beim Trinitroanisol und beim Hexanitrodiphenylamin, weniger beim Tetranitromethylanilin [2]), bei Pikrinsäure [3]) und beim Trinitrotoluol [4]) der Fall. In schlimmeren Fällen tritt nach Aufnahme durch die Haut Allgemeinvergiftung (Cyanose) und Gelbsucht (Ikterus) durch Leberatrophie auf, die zum Tode führen können. In dieser Hinsicht sind besonders die Chlornitroverbindungen und das Dinitrobenzol [5]), weniger die Nitrotoluole, das Trinitrotoluol nur in ungereinigtem Zustand [6]) und bei einem Gehalt von Tetranitromethan [7]) (s. S. 285) gefährlich. Als (technisches) Vorbeugungsmittel kommt daher vor allem Schutz der Haut vor Einwirkung der Dämpfe und des Staubes in Betracht (s. auch S. 489).

Von den in Frage kommenden aromatischen Nitroverbindungen haben als einheitliche Sprengmittel Pikrinsäure, Trinitrokresol und deren Ammoniaksalze, Trinitrotoluol und im Kriege auch Dinitrobenzol, sowie in beschränktem Umfang Trinitronaphthalin Bedeutung erlangt. Dem allgemeinen Gebrauch der übrigen höher nitrierten Verbindungen stehen entweder ihr hoher Herstellungspreis, wie z. B. beim Trinitrobenzol, oder ihre größere Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen und Wärme, wie beim Tetranitromethylanilin und Hexanitrodiphenylamin, oder ihre besonderen Eigenschaften (Giftigkeit, niedriger Schmelzpunkt usw.), wie beim Trinitroanisol im Wege. Für bestimmte Zwecke, wie z. B. als Füllungen

---

[1]) Vgl. auch Hamilton, Journ. ind. eng. chem. 8, 1064 (1916); Koelsch, Münchn. med. Wochenschr. **64**, 965 (1917); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 109 ff. (1917); Zeitschr. f. Gewerbehyg. **5**, 60 ff. (1917); Curschmann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 245 ff. (1918); Ilshöfer, Arch. f. Hyg. **87**, 213 (1918).

[2]) Vgl. Arms a. explos. **24**, 144 (1916).

[3]) Vgl. Robert, „Étude chimique et thérapeutique sur l'acide picrique", Montpellier 1899; Kittsteiner, Deutsch. Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspflege **33** (1901); Chalon, „Les explosifs etc.", p. 550; Ganassini, Boll. chim. farm. **57**, 161 (1918); Über die Giftigkeit des Dinitrophenols vgl. Lutz und Baume, Bull. scienc. pharmacol. **24**, 129 (1917).

[4]) Vgl. White, Pharm. journ. a. pharm. 1916, p. 401 (Behandlung); ferner: Pharm. weekbl. 1917, p. 34 (britisches Ministerialrundschreiben).

[5]) Vgl. Chalon, a. a. O. S. 549; Reuter, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin u. öffentl. Sanit.-Wes. [3] **52**, 1 (1916) und Jahresber. d. Berufsgen. d. chem. Ind. f. 1915: Chem.-Ind. **39**, 312 u. 313 (1916); Koelsch, Ärztl. Sachverst.-Ztg. 1918, S. 171; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 143 (1919); Hübner, Münch. med. Wochenschr. **65**, 1285 (1918); Cords, Zentralbl. f. Gewerbehyg. **7**, 6 (1919).

[6]) Vgl. Journ. gaslight. 1918, p. 156; Koelsch, Zentralbl. f. Gewerbehyg. **6**, 15 (1918); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 265 (1918).

[7]) Über die Giftigkeit des Tetranitromethans vgl. Koelsch, Zentralbl. f. Gewerbehyg. **5**, 185 (1917); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 432 (1917); Fischer, Zentralbl. f. Gewerbehyg. **5**, 205 (1917).

für Sprengkapseln und als Initialzündungen [Zündladungen][1], werden jedoch auch diese Sprengstoffe in kleinerem Maßstabe angewendet.

Die weniger sprengkräftigen Dinitroverbindungen, wie Dinitrotoluol, -naphthalin u. a., kommen in reinem Zustande nicht, sondern nur als Komponenten vor. Das gleiche ist mit den übrigen Salzen der Pikrinsäure der Fall, insbesondere ist das Kaliumpikrat verschiedentlich als Zusatz zu Sprengstoffen versucht worden. Die Mononitroverbindungen sind als Zusatz zu Nitroglycerin zum Zwecke der Erniedrigung des Erstarrungspunktes vorgeschlagen worden und werden als Lösungsmittel zum Umkristallisieren höher nitrierter Verbindungen benutzt.

Pikrinsäure und Trinitrokresol dürfen in Mischungen mit Nitrocellulose oder löslichen anorganischen Salzen nicht verwendet werden, weil sie wegen ihres saueren Charakters auf beide zersetzend einwirken[2]) und außerdem mit den letzteren sich zu den sehr empfindlichen Pikraten und Trinitrokresylaten umsetzen. An ihre Stelle tritt meist das indifferente Trinitrotoluol. Aus denselben Gründen ist die Anwendung von Ammoniumpikrat und -trinitrokresylat neben löslichen Kalium-, Calcium-, Barium- und Bleisalzen nicht zulässig. Noch weniger dürfen neben den freien Säuren und ihren Ammonsalzen Chlorate zugegen sein, da dadurch die Möglichkeit der Bildung freier Chlorsäure gegeben ist.

Rohstoffe.

Allgemeines. Der Hauptrohstoff für die Darstellung der Nitroverbindungen ist das Benzol, und zwar nicht nur deshalb, weil sich daraus eine Reihe von Nitroverbindungen unmittelbar (Dinitrobenzol) oder nach vorausgehendem Chlorieren (Dinitrochlorbenzol, Trinitrochlorbenzol, Hexanitrodiphenylamin, Tetranitromethylanilin, Trinitroanisol) herstellen lassen, sondern weil es auch den Ausgangsstoff für das synthetische Phenol (s. S. 238) bildet, das namentlich in Kriegszeiten als Rohstoff für die Pikrinsäure von Wichtigkeit ist. Da Benzol und Phenol in der Hauptsache aus dem Steinkohlenteer gewonnen werden, hängt ihre Erzeugung letzten Endes von der Steinkohlenförderung ab (siehe Tabelle XI).

In ganz geringen Mengen sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe auch im Petroleum enthalten[3]). Sie können daraus in größeren Mengen durch das sogenannte „cracking“-(Spalt-)Verfahren, d. h. durch Destillation unter Druck bei erhöhter Temperatur (600 bis 800°), gewonnen werden. Das Verfahren, das neuerdings besonders von

---

[1]) Vgl. u. a. Freih. v. Schrötter, Brit. Pat. 8157 (1907).

[2]) Vgl. Häussermann, „Sprengstoffe usw.“, S. 36.

[3]) Vgl. u. a. Berl u. Ziffer, Petroleum **4**, 1213 (1919).

Rittman[1]) ausgebildet wurde, ist naturgemäß nur für Länder anwendbar, denen genügend Petroleum zur Verfügung steht; auch ist es zweifellos teuerer als die Gewinnung aus Teer, zumal die Anwesenheit und Entfernung der Paraffine und Olefine große Mengen von Schwefelsäure und Salpetersäure erfordert, so daß die Herstellung[2]) von Nitroverbindungen aus „gekracktem" Petroleum vorläufig noch sehr unwirtschaftlich[3]) ist.

Den Teer gewinnt man entweder in den Kokereien oder in den Gasanstalten[4]). Das Verhältnis der aus diesen beiden Erzeugungsstätten gewonnenen Mengen betrug in Deutschland[5]) während des Weltkrieges 3 : 1.

In dem aus dem Teer gewonnenen Rohbenzol ist auch der zweitwichtigste Rohstoff das Toluol enthalten. Seine Menge beträgt etwa 13 Proz. des Benzols. Es ist damit auch das Toluol von der Benzolerzeugung abhängig. Aus 100 cbm Leuchtgas erhält man 7 bis 10 kg Toluol und etwa das Zweieinhalb- bis Dreifache an Benzol.

In ähnlicher Beziehung wie das Toluol zum Benzol, stehen die Kresole zum Phenol, doch sind sie im Teer in größerer, etwa der doppelten Menge, neben Phenol vorhanden[6]). Von den drei Kresolen ist aber nur eines, das Metakresol, zum Nitrieren brauchbar. Der Anteil an diesem im Kresolgemisch beträgt 34 Proz.

In noch größerer Menge als das Benzol findet sich das Naphthalin im Steinkohlenteer. Die Menge entspricht etwa der drei- bis vierfachen Menge des Benzols oder etwa 5 Proz. des Teers. Bei der geringen Bedeutung, die jedoch das Naphthalin unter den Rohstoffen hat, tritt dieser Umstand nicht in praktische Erscheinung.

Die Rohstoffe werden nur in reinstem Zustand als „Reinbenzol", „Reintoluol", „Reinnaphthalin" zur Herstellung der Sprengstoffe verwendet. Es geschieht dies aus Gründen der Sicherheit beim Nitrieren, der Wirtschaftlichkeit (Salpetersäureverbrauch) und der Lagerbeständigkeit.

---

[1]) Brit. Pat. 9163 (1916); vgl. ferner Rittman, Vortr. Amer. inst. chem. eng., nach Zeitschr. f. angew. Chem. **29**, III, 212 (1916); Bur. of mines, Bull. **114** (1916); Brooky, Journ. Frankl. inst. **180**, 653 (1916); Chem. Ind. **40**, 223 (1917); Lidoff, Petroleum **12**, 413 (1917).

[2]) Rittman, Journ. ind. eng. chem. **7**, 1014 (1915); Lidoff, a. a. O.

[3]) Gräfe, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **48**, 1271 (1917); Bender, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 177 (1918).

[4]) Über Toluolgewinnung aus Kohlengas vgl. Applebee, Manch. a. district. jun. gas. assoc. gas. journ. **138**, 338 (1917); Journ. soc. chem. ind. **36**, 635 (1917). Für Vereinigte Staaten vgl. Journ. ind. eng. chem. **9**, 1002 (1917); **10**, 51 (1918); Chem. Ind. **41**, 83 (1918).

[5]) Über die für England in Betracht kommenden Benzol- und Toluolquellen vgl. Rhead, Journ. soc. chem. ind. **36**, 764 (1917).

[6]) Für Gasanstalten vgl. Fischer u. Gröppel, Zeitschr. f. angew. Chem. **30**, I, 76 (1917); Glund u. Breuer, „Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle" **2**, 236 ff. (1919).

Die Beschreibung der Gewinnungsmethoden der Rohstoffe überschreitet den Rahmen dieses Werkes. Es wird auf die besondere Literatur[1]) verwiesen.

Während im Frieden das Benzol in erster Linie in der Teerfarben-, Arzneimittel- und Riechstoffindustrie und weiter als Lösungs- und Motortreibmittel gebraucht wird, fällt im Kriege der erste Verwendungszweck fast ganz, der zweite zum größten Teil weg. Es tritt an ihre Stelle die Verwendung als Rohstoff für Sprengstoffe neben derjenigen für Motore. Der Anteil ist bei beiden etwa gleich.

Produktion. Die Teerproduktion belief sich nach Schätzungen von Russig[2]) im Jahre 1900

in	Deutschland	auf	480 000 t
„	England	„	927 000 „
„	den Vereinigten Staaten	„ etwa	300 000 „
„	Frankreich	„	180 000 „
in der ganzen Welt		auf	2 200 000 t

Für das Jahr 1910 wird dagegen die Teerproduktion angegeben[3])

in den Vereinigten Staaten	zu	2 400 000 t
„ England	„	1 840 000 „
„ Deutschland	„	1 600 000 „
„ Frankreich	„	320 000 „
„ Belgien	„	300 000 „
„ Rußland	„	200 000 „
„ Österreich-Ungarn	„	180 000 „
„ Italien	„	56 000 „
Weltproduktion etwa	zu	6 800 000 t

Im Laufe der Jahre ist sie weiter beträchtlich gestiegen, und es ist besonders bemerkenswert, daß die deutsche Produktion die englische vor dem Weltkriege überholt hatte. Im Jahre 1912 betrug die Gesamtmenge des in Deutschland erzeugten Teers aus Kokereien 1 020 000 t, im Jahre 1913 aus Gaswerken 395 000 t. Es wurden davon 950000 t und darunter 240 000 t Gasanstaltsteer destilliert. Im Kriegsjahre 1916/17 war sie in Deutschland mit 80 Proz. der möglichen Friedensproduktion insgesamt auf 1 500 000 t gestiegen.

---

[1]) Schultz, „Die Chemie des Steinkohlenteers" **1**, 17 ff., Braunschweig 1886; Lunge-Köhler, „Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks" **1**, 72 u. 140, Braunschweig 1912; Schotten, „Phenol", in „Fehlings Handwörterbuch" **5**, 1 (1890); Über Gewinnung von Benzol aus Koksofengas in Amerika, vgl. Illies, Iron age 1917, p. 261.

[2]) Chem. Zeitschr. **1**, 286 (1902).

[3]) Rev. d. produits chim. vom 15. November 1917.

Die Produktion an Rohbenzol[1]) betrug in Deutschland

im Jahre 1909 nur	. . . .	14000 t[2]),
„ „ 1916/17 dagegen	. . . . etwa	150000 „

was der Weltproduktion (150000 bis 160000 t) im Jahre 1912 und der Hälfte derjenigen Produktion entspricht, die man bei voller Ausnutzung der Anlagen für metallurgischen Koks und Leuchtgas erhielte.

In England[3]) betrug sie vor dem Kriege

im Jahre 1913	3 Mill. Gallonen zu etwa 4 kg oder	12000 t
„ „ 1915	. . . . etwa	65000 „
„ „ 1916	. . . . „	96000 „

Für die Vereinigten Staaten[4]) werden für 1913 und 1915 dieselben Zahlen wie für England für 1916[5]) (120000 t) angegeben.

Italien ist imstande[6]), 12000 t Reinbenzol zu erzeugen.

In der Benzolgewinnung war Deutschland schon vor dem Kriege von allen Ländern am weitesten fortgeschritten, was daraus hervorgeht[7]), daß das Verhältnis der Verkokungsöfen mit Extrahierungsanlagen für Benzol zur Gesamtheit der Koksöfen war

	im Jahre 1900	1909
in den Vereinigten Staaten	5 Proz.	16 Proz.
„ England	10 „	28 „
„ Deutschland	10 „	82 „

Die Produktion an Toluol betrug

in Deutschland im Jahre 1906, ausschließlich des im 90er Benzol noch vorhandenen Anteils (etwa 5000 t), 2000 bis	3000 t
im Jahre 1916, einschließlich des genannten Anteils, etwa	35000 „
in den Vereinigten Staaten für das Jahr 1916[5]) insgesamt etwa	32000 „
„ „ „ 1917[8])	44000 „
in Italien[9])	2000 „

---

[1]) Über Gewinnung aus Leuchtgas und Anwendung in der Sprengtechnik vgl. Florentin, Le génie civil **68**, 35 (1916). Für Italien vgl. Raffo u. Scalierini, Ann. chim. appl. **8**, 114 (1917).

[2]) Statistisches Jahrbuch 1912.

[3]) O'Shea, Chem. trade journ. vom 13. Januar 1917, p. 21.

[4]) Pietrusky, Chem. Ind. **39**, 3 (1916).

[5]) Chem. a. met. eng. **16**, 56 (1917) (Produktion und Preisschwankungen).

[6]) Molinari, Ann. chim. appl. **8**, 18 (1917).

[7]) Rev. d. produits chim. vom 15. November 1917.

[8]) Journ. ind. eng. chem. vom November 1917.

[9]) Ann. chim. appl. vom 31. Oktober 1917.

Die Weltproduktion [1]) an Toluol vor dem Kriege mag etwa 10 000 t betragen haben.

An Phenol wurden in Deutschland im Jahre 1917 für Pikrinsäure verbraucht etwa 24 000 t.

In den Vereinigten Staaten [2]) betrug die Phenolproduktion vor dem Kriege etwa 75 t, dagegen war der Verbrauch im Jahre

1913 . . .	etwa	4 000 t	
1914 . . .	„	5 000 „	davon 3800 t eingeführt,
1915 . . .	„	8 200 „	„ 1400 „ „

und schätzungsweise im Jahre

1916 . . . etwa 10 000 t.

Der Preis war dabei von 70 ℳ pro 100 kg vor dem Kriege auf 1400 ℳ pro 100 kg im zweiten Halbjahr 1915 gestiegen. Im Juni 1916 betrug er aber nur noch 550 ℳ, was darauf schließen läßt, daß die Nachfrage der fremden Länder infolge Erhöhung der eigenen Erzeugung nachließ.

An synthetischen Phenol sollen nach Molinari im Jahre 1917 in Frankreich etwa 200 t täglich oder 60 000 t jährlich, in Italien (aus italienischen und englischen Teerölen) über 16 t täglich oder 4800 t jährlich zum Zwecke der Verarbeitung auf Pikrinsäure hergestellt worden sein. Von anderer Seite [3]) wird die Jahresproduktion in Frankreich auf über 100 000 t angegeben. Für die Vereinigten Staaten wird sie in demselben Jahre auf 25 000 t geschätzt [4]).

Naphthalin wurde in Deutschland in normalen Zeiten in einer Menge von etwa 50 000 t jährlich [5]) gewonnen.

Fabrikation im allgemeinen.

Die Nitrierung der aromatischen Nitroverbindungen wird aus Sicherheits- und ökonomischen Gründen gewöhnlich in mehreren Stufen vorgenommen. Es werden deshalb die frischen Nitriersäuren nur für die höheren Nitrierungsstufen verwendet, während die Abfallsäuren bei der Darstellung der niederen Stufen benutzt werden. Die Säurezusammensetzung ist aus den gleichen Gründen sehr wechselnd [6]).

Was die Sicherheit der Fabrikation betrifft, so hielt man anfangs eine Gefahr nur bei der Pikrinsäure für vorliegend (siehe S. 238). Dies

---

[1]) Molinari und Quartieri, „Notices sur les explosifs en Italie", Mailand 1913, p. 160.

[2]) Stone, Oil, paint a. drug. rep. **88**, Nr. 6 (1915); **89**, Nr. 28 (1916).

[3]) Rev. d. produits chim. vom 15. November 1917.

[4]) Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. **31**, I, 90 (1918).

[5]) Vgl. Großmann, Sitzungsber. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. 1918, S. 139.

[6]) Über die deutschen Patente betr. Herstellung von Nitroverbindungen, vgl. Oelker, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **9**, 193 (1914).

ist aber nur insoweit der Fall, als die Pikrinsäure getrocknet und gesiebt werden muß. Während der Fabrikation selbst (Nitrierung) sind bis jetzt niemals bedenkliche Erscheinungen beobachtet worden. Dagegen hat man namentlich während des Weltkrieges erkannt, daß die Nitrierung des Toluols sehr große Gefahren bietet, weil sie bei höheren Temperaturen mit starken Säuren und großen Mengen vorgenommen werden muß, und weil bei dieser Nitrierung mitunter brennbare Gase entstehen, die die Entzündungsgefahr erhöhen. Man hat daher von diesen Gesichtspunkten aus immer strengere Anforderungen [1]) an die Fabrikationsanlagen gestellt.

Pikrinsäure [Trinitrophenol] [2]), $C_6H_2 . OH . (NO_2)_3$.

Fabrikation.

Die Fabrikation der Pikrinsäure, der symmetrischen (2.4.6-) Modifikation des Trinitrophenols, auf gewöhnlichem Wege über die Phenolsulfosäure hinweg ist von Guttmann („Die Industrie usw.“, S. 451) beschrieben worden [3]). Man verwendet zur Herstellung der Phenolsulfosäure die vierfache Menge des Phenols [4]) an konzentrierter Schwefelsäure. Die Sulfurierung geschieht bei höchstens 40°. Das Gemisch wird mittelst Kannen in die in Tontöpfen [5]) befindliche siebenfache Menge verdünnter Salpetersäure von 50 bis 60 Proz. Monohydratgehalt (1,32 bis 1,38 spez. Gew.) eingetragen, was für je 60 kg Phenolsulfosäure etwa 10 Stunden in Anspruch nimmt. Dann werden die Nitriertöpfe etwa 8 Stunden lang mit Dampf erwärmt und langsam (innerhalb von etwa 20 Stunden) auf 20 bis 30° abgekühlt.

Nach Marqueyrol und Loriette [6]) soll die verminderte Ausbeute (s. S. 237) nicht, wie dies früher vermutet wurde, auf Oxydation, sondern

---

[1]) Vgl. u. a. „Grundzüge für die Einrichtung und den Betrieb von Nitriervorrichtungen zur Herstellung von aromat. Nitroverbindungen“ vom 21. Oktober 1911, Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw. **11**, 404 (1911) und „Vorschriften über Anlagen zur Herstellung von Nitroverbindungen“ vom 3. November 1914, Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw. **14**, 530 (1914).

[2]) Literatur: Robert, „Étude etc.“, Montpellier 1889; Schotten, in „Fehlings Handwörterbuch der Chemie“ **5**, 34 (1890); Jacobi, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. **46**, 168 (1902) (Fabrikation und Verwendung).

[3]) Vgl. auch Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 15 (1910); Graessner u. Titherley, Brit. Pat. 14367 (1915). Über die Fabrikation der Nitrophenole im allgemeinen vgl. Grandmougin, La technique moderne **6**, 217 (1913).

[4]) Über die techn. Gewinnung des Reinphenols vgl. Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. **28**, **1**, 409 (1915); über eine Abänderung der Sulfurierung vgl. Bradshaw, Amer. Pat. 1168266 (1916).

[5]) Über die Herstellung der Tontöpfe in Frankreich vgl. Granger, Zeitschr. f. Schieß- und Sprengst. **12**, 136 (1917).

[6]) Bull. soc. chim. [4] **25**, 376 (1919). Über Versuche der Nitrierung in drei Stufen über das Natriumsalz der Paraphenolsulfosäure vgl. dieselben, ebenda, S. 370 und weiter über eine unmittelbare Darstellung von Dinitrophenol, S. 375.

auf die Löslichkeit der Dinitrosulfosäure in den Mutterlaugen zurückzuführen sein. Zur Verminderung des Verlustes soll man auf 110 bis 112° nach dem Nitrieren erhitzen.

Die bis vor kurzer Zeit zum Nitrieren der Phenolsulfosäure für notwendig gehaltene Tonapparatur (siehe oben) erfordert eine ausgedehnte und kostspielige Fabrikanlage. Es ist daher als ein wesentlicher Fortschritt zu bezeichnen, daß es durch Einhalten bestimmter Säurekonzentrationen während des Nitrierungsvorganges gelungen ist, die Nitrierung über die Phenoldisulfosäure hinweg in eisernen Nitrierkesseln (siehe unter Trinitrotoluol, S. 254) vorzunehmen, da man dabei Mengen von 1000 bis 2000 kg auf einmal nitrieren kann.

Nach diesem Verfahren[1]) setzt man zu 94 Tln. Phenol unter Umrühren unterhalb von 90° 400 Tle. 20proz. Oleum und erhitzt 5 Stunden auf 90 bis 100° zur Bildung der Phenoldisulfosäure. Man verdünnt diese dann mit 200 Tln. Schwefelsäure (1,84) unterhalb von 50°, setzt zuerst 80 Tle. (1 Mol) Salpetersäure (1,46), dann weiter 80 Tle. Salpetersäure von 60 bis 80° und schließlich 100 Tle. Salpetersäure oberhalb von 80° zu. Nun scheidet sich die Pikrinsäure in gelben Kristallen ab. Wenn in einem abgesaugten Muster auf Zusatz von Salpetersäure weitere Abscheidung erfolgt, wird die Nitrierung fortgesetzt. Man erhält bei dieser Art der Nitrierung auch höhere Ausbeuten als nach dem alten Verfahren (205 und mehr Proz.).

Die Reinigung geschieht durch mehrmaliges Aufschlemmen mit kaltem Wasser (3 bis 4 Stunden) in Steintrögen, in Holzgefäßen oder ausgemauerten eisernen Kesseln, die mit einer hölzernen Rührvorrichtung versehen sein können, Abschleudern oder Abnutschen und Auswaschen in Zentrifugen.

Die Reinigung über das Natriumsalz ist gefährlich, sie wird daher höchstens bei der beim Stehen der Abfallsäure nachgeschiedenen unreineren und nach dem Ausfällen mit Schwefelsäure wieder in den Nitrierprozeß zurückgeführten Pikrinsäure angewandt.

Die auf Horden in Trockenhäusern oder in gemauerten Kanälen unter Anwendung von Rollwagen oder auch (bei nicht zu großer Produktion) in Vakuumschränken getrocknete Pikrinsäure wird zur Entfernung mechanischer Verunreinigungen vor der Verpackung mit Hilfe von Trommel- oder Rüttelsieben durchgesiebt.

Aus 100 Tln. Phenol erhält man 186 Tle. Pikrinsäure, d. i. 76,4 Proz. der Theorie, die 243,5 kg beträgt. Nach dem Verfahren von Marqueyrol und Loriette (s. oben) soll man 200 bis 205 kg erhalten.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 298021 (1915). Ein Verfahren der Nitrierung in eisernen Kesseln wurde bereits vor dem Jahre 1900 von der chemischen Fabrik Griesheim ausgeübt.

Die gewöhnliche Herstellungsweise der Nitrierung des natürlichen Teerphenols ist heute, wo der Verbrauch zurückgeht, imstande, alle Bedürfnisse zu befriedigen. Eine Zeitlang, wegen der bedeutenden Nachfrage im Anfang der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts, und in neuester Zeit während des europäischen Krieges, stellte man Pikrinsäure auch aus synthetischem Phenol, das durch Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Natron [1]) erhalten wird, her [2]). Ebenso suchte man während des Burenkrieges im Jahre 1900, als England ein Ausfuhrverbot für Phenol erließ, nach neuen Verfahren, die auch in der Überführung von Benzol in Chlorbenzol [3]), Nitrierung zu o-o- und o-p-Dinitrochlorbenzol, Kochen mit Soda oder Natron und weitere Nitrierung [4]) des gebildeten Dinitrophenols, sowie in der Überführung des Anilins mit rauchender Schwefelsäure in Sulfanilsäure, Diazotieren und Nitrieren der Diazobenzolsulfosäure [5]) gefunden wurden. Nach einem neueren Verfahren [6]) soll es auch durch direktes Nitrieren des Benzols in Gegenwart von Katalysatoren (Quecksilber) gelingen, Pikrinsäure herzustellen. Die letzten beiden Verfahren sind jedoch nicht in die Technik eingeführt worden, dagegen wird das Verfahren über das Dinitrochlorbenzol [7]) in großem Maßstabe unter Anwendung der eisernen Nitrierkessel ausgeübt.

Über die Fabrikation in Frankreich, wo man zum Teil heute noch das Verfahren von Köhler [8]), Nitrierung mit Chilesalpeter und Schwefelsäure an Stelle der Salpetersäure, anwendet und über die dortigen hygienischen Einrichtungen vgl. man die Angaben von Courtois-Suffit [9]).

Die Fabrikation von Pikrinsäure unterlag bis vor kurzer Zeit nur in England gewissen gesetzlichen Bestimmungen. In Deutschland wurden solche Bestimmungen erst infolge einiger in letzter Zeit vorgekommener Explosionen [10]) erlassen [11]).

---

[1]) Degener, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **17**, 394 (1878); vgl. auch Willson u. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **47**, 3160 (1914); für Vereinigte Staaten vgl. Pringsheim, Chem.-Ztg. **40**, 134 (1916).

[2]) Vgl. Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 1942 (1912); Ney, Met. a. chem. eng. **13**, 686 (1915). Über die apparative Einrichtung vgl. Pope, ebenda **15**, 185 (1916).

[3]) Über Darstellung von Phenol aus Chlorbenzol vgl. Meyer u. Bergius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **47**, 3155 (1914).

[4]) Verfahren der chemischen Fabrik Grießheim-Elektron, nach Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **5**, 11 (1898).

[5]) D. R.-P. Nr. 125 096 (1901).

[6]) Wolffenstein u. Böters, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 586 (1913); D. R.-P. Nr. 194 883 (1906).

[7]) Für Großbritannien vgl. Journ. soc. chem. ind. **38**, 368 R. (1919).

[8]) D. R.-P. Nr. 67 074 (1891); vgl. auch Arche u. Eisenmann, D. R.-P. Nr. 51 321 (1889); Hitch, Amer. Pat. 1 198 129 (1915).

[9]) Mém. poudr. salp. **16**, 97 u. 110 (1911/12). Über einen Vorschlag der Nitrierung mit Hilfe des Phosphorsäureesters zur Erhöhung der Ausbeute vgl. D. R.-P. Nr. 302 501 (1917).

[10]) Vgl. Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 7 (1911).

[11]) Vgl. „Anleitung zu Vorschriften für die Anlage und den Betrieb von Pikrinsäurefabriken in Preußen", Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw. **3**, 349 (1903).

Produktion. Die Produktion an Pikrinsäure hat am Ende des vorigen Jahrhunderts in Deutschland etwa 2 bis 3 Mill. Kilogramm betragen; sie ging dann bei der Einführung des Trinitrotoluols nicht unwesentlich zurück, so daß sie

im Jahre 1912/13	etwa 230000 kg	
1913/14 nicht mehr als	„ 180000 „	war.

Während des europäischen Krieges wurde die Erzeugung der Pikrinsäure besonders in den Vereinigten Staaten [1]) ganz beträchtlich gesteigert. Soweit man dies aus dem Verbrauch an Phenol schließen kann (siehe S. 235), war sie im Jahre 1916 auf etwa 18600 t gestiegen.

Der Verbrauch an Pikrinsäure in Deutschland betrug vor dem Kriege im Jahre

1912/13	etwa	80000 kg
1913/14	„	130000 „

und in den Kriegsjahren:

1914	567350 kg
1915	5057000 „
1916	8827400 „
1917	20630450 „
1918	25246050 „

In Großbritannien soll die Produktion im Weltkrieg auf 1000 t in der Woche gesteigert worden sein [2]).

Eigenschaften.

Löslichkeit und chemisches Verhalten. Die Pikrinsäure ist in Wasser löslich, und zwar lösen 100 Tle. Wasser

bei 6°	0,63	Tle.
„ 15°	1,16	„
„ 20°	1,225	„
„ 77°	3,89	„
„ 100°	6,9	„ [3]).

Leichter löst sie sich in

Alkohol	bei 25° . . .	7,452	Tle.
Äther (wasserfrei; 0,721 spez.Gew.)	„ 13° . . .	1,08	„
„ (wasserhaltig; 0,726 „ „)	„ 13° . . .	4,0	„ [4])
Benzol	„ 6° . . .	3,5	„
	„ 15° . . .	5,9	„ ;

---

[1]) Vgl. Stone, Oil, paint a. drug reporter **88**, No. 6 (1915); **89**, No. 28 (1916).

[2]) Journ. soc. chem. ind. **38**, 367 R. (1919).

[3]) Vgl. auch Marchand, bei Daniel, „Dictionnaire etc.“, S. 620.

[4]) Bougault, Journ. pharm. chim. [6] **18**, 116 (1903).

schwer in Benzin, Ligroin, Petroläther usw. Infolge der in wässeriger Lösung eintretenden Dissoziation [1]) löst sie sich in wasserhaltigen Lösungsmitteln mit gelber Farbe. In wasserfreien Lösungsmitteln ist die Lösung farblos.

Auch in verdünnten Säuren ist die Pikrinsäure schwer löslich:

In 100 ccm	2,5 proz.	Salzsäure	lösen sich	0,23 Tle.
„ 100 „	5,0 „	„	„ „	0,16 „
„ 100 „	1,5 „	Schwefelsäure	„ „	0,12 „
„ 100 „	3,0 „	„	„ „	0,05 „

In konzentrierter Salpetersäure löst sie sich ohne Zersetzung auf, konzentrierte Schwefelsäure greift sie in der Wärme an.

Die Pikrinsäure bildet mit Metallen, Metalloxyden [2]) und Metallsalzen, namentlich in Gegenwart von Wasser, aber auch in geschmolzenem Zustande [3]) Salze (Pikrate), die wegen ihrer leichten Explodierbarkeit durch Flamme, Funken und Reibung im Gegensatz zu der freien Säure sehr gefährlich sind und deren Bildung man bei der Handhabung der Pikrinsäure ausschließen muß. Man hielt die Salze früher auch für sehr stoßempfindlich, doch hat der Verfasser [4]) nachgewiesen, daß dies, wenn man die Reibung ausschließt, nicht der Fall ist, zumal die Salze meist Kristallwasser enthalten. Das Verhältnis der Schlagempfindlichkeit des empfindlichsten Pikrats, des Bleipikrats, im Vergleich zu anderen Sprengstoffen zeigt Tabelle I auf S. 22. Als Sprengstoffe [5]) wurden die Salze verschiedentlich versucht, doch beschränkt sich ihre Anwendung heute auf den Zusatz zu Feuerwerkskörpern.

Verhalten gegen Wärme. Die Pikrinsäure schmilzt in reinem Zustande bei 122,5°, ihr Erstarrungspunkt ist 121,3°. Beim Erhitzen im Reagenzglas auf höhere Temperaturen nach der Verpuffungsprobe [6]) beginnt bei 160° eine schwache Gasentwickelung, die mit steigender Temperatur zunimmt; bei etwa 200 bis 210° tritt stärkere Gasentwickelung, bei längerem (halbstündigem) Erhitzen auf 260° Entzündung

---

[1]) Marckwald, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1128 (1900); vgl. jedoch Dehn u. Ball, die nach Hantsch einen Gleichgewichtszustand zwischen zwei isomeren Formen annehmen, Journ. amer. chem. soc. **39**, 1381 (1917).

[2]) Vgl. über die Explosivität von Mischungen aus geschmolzener Pikrinsäure und Metalloxyden A. Dupré, Ann. rep. insp. explos. **25**, 23 (1900); Rep. insp. explos. **139**, 13 (1900); Mém. poudr. salp. **11**, 92 (1901).

[3]) Saposchnikoff, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 183 (1911).

[4]) Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 7 ff. (1911); vgl. auch dort über die übrige Literatur.

[5]) Vgl. v. Romocki, „Geschichte usw.“ **2**, S. 70 ff. u. 104; Payen, Bull. soc. d'encour. 1868, p. 714; Dingl. polyt. Journ. **192**, 67 (1869); Brugère, Compt. rend. **69**, 716 (1860); Abel, Chem. news **24**, 127 (1871); Sarrau u. Vieille, Mém. poudr. salp. **2**, 126 (1885); Compt. rend. **93**, 6 (1881); Berthelot, „Sur la force etc.“ **2**, p. 249 u. 253; Lambert, Mém. poudr. salp. **2**, 15 (1882); ferner ebenda S. 480, 496, 587, 606 u. 621.

[6]) Vgl. Kast, „Anleitung usw.“, S. 965.

ein. Der eigentliche Entflammungspunkt, bei dem die Pikrinsäure lebhaft, jedoch ohne Verpuffungserscheinungen abbrennt, liegt bei 300 bis 310°. (Vgl. die Ausführungen S. 164). Auch bei größeren Mengen tritt, wenn sie frei erhitzt werden, keine Verpuffung oder Explosion ein.

Beim Entzünden, das, wenigstens im festen Zustand wegen der aufzuwendenden Schmelzwärme nicht sehr leicht erfolgt, brennt Pikrinsäure ruhig, ähnlich wie Harz mit rotgelber Flamme unter Entwickelung schwarzen Rauches ab. Bei größeren Mengen (mehrere Kilogramme) steigert sich die Hitze, die Flamme wird helleuchtend und rauchlos, doch tritt auch hier, selbst in Mengen bis zu 1000 kg [1]) keine Explosion ein, wenn sich die geschmolzene Masse auf größere Flächen ausbreiten kann [2]) oder die Pikrinsäure in Holzkisten verpackt ist. Bei sehr raschem Erhitzen kleiner Mengen sollen dagegen nach Berthelot [3]) auch ohne Einschluß Detonationen auftreten.

Über die Stabilität von Pikrinsäure und Ammonpikrat im ultravioletten Licht sind von D. Berthelot und Gaudechon [4]) Untersuchungen angestellt worden, auf die hier verwiesen wird.

Physikalische und sprengtechnische Eigenschaften. Das spezifische Gewicht der kristallinischen Pikrinsäure ist 1,813 [5]), der geschmolzenen 1,589 (bei 124°); 1,513 (bei 170°); das kubische Gewicht des losen Pulvers ist etwa 0,9 bis 1,0. Durch Zusammenpressen, namentlich im angewärmten Zustande, kann man mit Hilfe eines Druckes von 4500 kg/qcm ein kubisches Gewicht von 1,74 [6]) erreichen. Man wendet jedoch aus Sicherheitsgründen gewöhnlich keine Drucke an, die 2000 kg/qcm wesentlich übersteigen; man erhält dann ein kubisches Gewicht von 1,63.

Leichter als durch Pressen läßt sich ein hohes kubisches Gewicht durch Schmelzen erzielen. Bei ruhiger Abkühlung liegt je nach der Reinheit des Produktes das kubische Gewicht der erstarrten Masse zwischen 1,61 und 1,67. Bei ganz reiner Pikrinsäure beträgt es durchschnittlich 1,66. Kühlt man jedoch die geschmolzene Masse unter Umrühren möglichst rasch ab, so kann man ein Gewicht von 1,70 erreichen. Das durchschnittliche durch Gießen unter Abkühlung erhaltene kubische Gewicht größerer Massen beträgt 1,68 bis 1,69. Auch durch Zusatz geringer Mengen anderer Nitrokörper (Di- und Trinitrotoluol, -kresol, -naphthalin usw.), die eine gestörte Kristallisation und dadurch einen dichteren Guß bewirken, wird das kubische Gewicht erhöht.

---

[1]) Vgl. Thomson, Ann. rep. insp. explos. **139**, 11 (1900).

[2]) Vgl. Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 7 (1911).

[3]) Compt. rend. **105**, 1162 (1887); Bull. soc. chim. [2] **49**, 956 (1888); Ann. chim. phys. [6] **16**, 23 (1889); Mém. poudr. salp. **10**, 281 (1899/1900).

[4]) Compt. rend. **154**, 514 (1912).

[5]) Vgl. „Treatise etc.“, p. 110.

[6]) Vgl. auch Dautriche, Mém. poudr. salp. **16**, 28 (1911/12).

Die Pikrinsäure[1]) ist im Vergleich zu anderen Sprengstoffen verhältnismäßig unempfindlich gegen Schlag (vgl. Tabelle I, S. 22), besonders in kompaktem (stark gepreßtem oder gegossenem) Zustande, in dem sie den Stoß leichter aufnehmen kann. In losem Zustande explodiert sie, in kleinen Mengen zwischen harte Werkstoffe, Eisen, Stahl, hartes Gestein gebracht, verhältnismäßig leicht. Dagegen gelingt es nicht, sie zwischen weicheren Metallen (Bronze, Zink, Messing, Kupfer, Blei) zur Explosion zu bringen. Auf Stahlunterlage tritt eine Entzündung unter Stempeln der genannten Metalle, mit Ausnahme von Kupfer und Blei, wenn auch schwierig, ein. In keinem Falle wird jedoch die Entzündung auf die benachbarte, dem Stoß nicht ausgesetzte Schicht übertragen.

Durch Zusatz von Sauerstoffträgern und leicht entzündlichen Stoffen (Phosphor, Schwefel usw.) wird die Empfindlichkeit erhöht.

Die Detonationsfähigkeit durch Sprengkapseln nimmt mit steigender Dichte ab, es detoniert jedoch auch ganz lose Pikrinsäure in kleineren Mengen verhältnismäßig schwierig, da es hier an dem nötigen Widerstand zur Aufnahme der Detonation fehlt. Schwach mit einem Druck bis 1500 kg/qcm (1,58 kub. Gew.) gepreßte Pikrinsäure detoniert mit einer Sprengkapsel von 0,4 g Ladung; bei einem Druck von 2900 kg/qcm (1,68 kub. Gew.) ist eine solche mit 0,65 g erforderlich; gegossene Pikrinsäure bedarf dagegen zur sicheren Detonation einer Sprengkapsel mit 3 g Ladung. Man wendet jedoch beim praktischen Gebrauch besser eine schwächere Sprengkapsel (1 g) an und schaltet eine Patrone aus gepreßtem Sprengstoff (Zündladung) zwischen Sprengkapsel und Sprengstoff ein.

In feuchtem Zustande[2]) detoniert mit 1500 kg/qcm gepreßte, 5 Proz. Wasser enthaltende Pikrinsäure noch mit 1 g-Sprengkapsel. Bei 6 Proz. Wasser treten bereits Versager auf und bei 10 Proz. Wasser und 1200 kg Preßdruck, oder bei 15 Proz. Wasser in gestopftem Zustande ist zur sicheren Detonation eine Sprengkapsel von über 2 g Ladung erforderlich. Bei einem Gehalt von 2 Proz. Vaselin und 1500 kg Preßdruck ist eine Sprengkapsel von 1,5, bei 3 Proz. eine Kapsel von 2 g und bei 5 Proz. eine solche von 3 g nötig.

Anwendung.

Pikrinsäure diente bis vor kurzer Zeit in allen Staaten als Granatladung. Sie wurde dabei in gegossenem Zustande verwendet, und zwar wurde sie entweder direkt in die Granaten eingegossen, die zum Schutz gegen Pikratbildung innen lackiert waren, oder man schloß aus demselben Grunde den Sprengstoff in Pappbüchsen (Sprengladungsbüchsen) ein, um eine getrennte Lagerung von Geschoß und Sprengladung zu

[1]) Über einige Eigenschaften mit Bezug auf die Sprengwirkung vgl. Dautriche, a. a. O.

[2]) Kast, Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **9**, 8 (1903).

ermöglichen. Die für diese Zwecke verwendete Pikrinsäure wird in Deutschland als „Granatfüllung 88" [Grf. 88 [1])], in Österreich als Ekrasit [2]) (s. auch S. 244), in Frankreich als Melinit [3]), in England als Lyddit [4]), in Italien als Pertit [5]), in Spanien als Pikrinit [6]) und in Japan als Shimose [7]) bezeichnet.

Das französische Melinit hat verschiedene Wandlungen durchgemacht. Die ursprüngliche Mischung von Pikrinsäure und Kollodiumwolle wurde wegen ihrer Selbstzersetzlichkeit bald aufgegeben (siehe S. 231). Später benutzte man „Melinite D" und „Melinite O", von denen das erstere auch heute noch in gepreßtem Zustande für Zündladungen (Detonatoren) Verwendung findet, während das letztere („ordinaire") mit einem geringen Zusatz von etwa 0,25 Proz. Trinitrokresol und einem Schmelzpunkt von 75 bis 120° früher als Sprengstoff diente, jetzt aber vermutlich durch „Crésylite" (siehe S. 247) ersetzt ist, das in seinen verschiedenen Sorten mit mehr oder weniger Pikrinsäure vermischt wird.

Auch als Pioniermunition [„Sprengmunition 88"] [8]) wird die Pikrinsäure verwendet. Hierzu benutzt man gepreßte Körper („Sprengkörper 88") in Form vierseitiger Prismen von 200 g Gewicht, die in Papier eingehüllt, äußerlich paraffiniert sind und eine Vertiefung für die Sprengkapsel besitzen. Mehrere solcher Körper werden zu den sogenannten Kavalleriesprengpatronen vereinigt und in mit Woodschem Metall verlöteten Blechbüchsen eingeschlossen. In zylindrischer Form von etwa 30 mm Durchmesser und 70 g Gewicht nennt man die gepreßten Körper „Bohrpatronen". Ähnliche Körper verwendet man auch in anderen Ländern, besonders in Frankreich [9]).

Zur Herstellung von Sprengkapseln (siehe S. 242), detonierenden Zündschnüren (siehe S. 456) und Detonatoren (Zündladungs-, Initialkörpern) wird Pikrinsäure in gepreßtem und gestopftem Zustande gleichfalls benuzt. Für letzteren Zweck, nicht aber für die beiden ersten, ist sie dem Trinitrotoluol vorzuziehen.

---

[1]) Vgl. u. a. Neumann, Schuß u. Waffe, **2**, 101 (1908).

[2]) Vgl. Coralys, „Les explosifs", Paris u. Limoges 1892, p. 58.

[3]) Coralys, „Les explosifs", p. 29 u. 68; Serrant, „La chimie à l'art militaire", Paris 1895, p. 94 ff.; Auzenat, Le spectateur militaire **33**, 223 (1902); ferner Mém. poudr. salp. **2**, 658 (1884—1888); **5**, 74 (1892); **6**, 211 (1893) (Transportsicherheit) und ebenda, S. 390; **9**, *224 (1897); Hessen, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 297 (1911); Courtois-Suffit, Mém. poudr. salp. **16**, 97 u. 110 (1911/12); „Manuel à l'usage des sous-officiers etc.", p. 58.

[4]) Cooper-Key, „A primer of explosives", London 1905, p. 41; „Treatise etc.", p. 111; Rep. insp. explos. **139**, 5 (1900).

[5]) Vgl. Cascino, „Il tiro, gli esplosivi e le armi della fanteria", Bologna 1901.

[6]) Vgl. Aranaz, Mem. de artill., April 1908.

[7]) Vgl. Shanghai Times 1904, nach Schweiz. Zeitschr. f. Art. u. Gen. **40**, 399 (1904); Saposchnikoff, Artilleriskii journ. 1906, No. 2, nach Rev. d'art. **69**, 264 (1906/07); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 70 (1906).

[8]) Vgl. Andersch, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 421 (1909).

[9]) Vgl. Vedette vom 21. August 1901.

Für Geschosse von größerem Kaliber und für Panzergranaten, deren Sprengladung sehr unempfindlich gegen Stoß sein muß, ist die Pikrinsäure auch in geschmolzenem Zustande noch zu empfindlich, man hat deshalb versucht, sie durch Zusätze unempfindlicher zu machen. Diese Versuche führten in England [1]) zu einem Sprengstoff, der gleichfalls als „Lyddit" bezeichnet wird und aus

87	Proz.	Pikrinsäure
10	„	Dinitrobenzol
3	„	Vaselin

besteht. Später scheint jedoch das (giftige) Dinitrobenzol durch einen höheren Gehalt an Vaselin (etwa 10 Proz.) ersetzt worden zu sein, da eine solche Mischung im Weltkriege vielfach benutzt wurde. Diese Mischungen lassen sich aber nicht homogen schmelzen. Von gleicher Zusammensetzung soll der Sprengstoff „D" (Dunnit nach dem Erfinder Dunn) der Vereinigten Staaten [2]) sein. Auch der früher in demselben Lande benutzte Sprengstoff Maximite [3]) (nach Maxim) soll ein sehr stoßsicherer Sprengstoff mit Pikrinsäure als Grundlage und einem Zusatz von Mononitronaphthalin [4]) sein. Eine solche Mischung, die plastische Eigenschaft besitzt und sich daher leicht in Granaten einstopfen läßt, ist auch in Österreich-Ungarn als Ekrasit (s. auch S. 243) verwendet worden [5]).

Aus einem anderen Grunde, zum Zwecke der Herabsetzung des Schmelzpunktes (siehe S. 226) und einer dadurch erleichterten Verarbeitung, setzt man in Frankreich der Pikrinsäure Trinitrokresol zu und erhält dann den „Crésylite" genannten Sprengstoff (siehe S. 247).

Während des Weltkrieges wurden in Frankreich auch Zusätze von Mono- und Dinitronaphthalin, sowie von Trinitrotoluol, Dinitrophenol und Paraffin verwendet, so bestand die Mischung:

„M. D. N. 60/40"	aus	60	Proz.	Melinit D	und	40	Proz.	Dinitronaphthalin
„M. M. N."	„	70	„	„	„	30	„	Mononitronaphthalin
„M. T. T. C."	„	55	„	„	„	35	„	Trinitrotoluol und
						10	„	Trinitrokresol
„M. D. P. C."	„	55	„	„	„	35	„	Dinitrophenol und
						10	„	Trinitrokresel
„M. P."	„	88	„	„	„	12	„	Paraffin.

[1]) Engineering **73**, 565 (1902).

[2]) Vgl. Rep. chief of ordnance 1900, p. 16; Engineering **73**, 150 (1902); ferner Weaver, „Notes on military explosives", New York 1912, p. 161; Earle, Proc. U. S. nav. inst. 1914, p. 1056.

[3]) Rep. chief of ordnance 1900, p. 16; Journ. mil. serv. inst. **29**, 347 (1901); Weaver, a. a. O., 2. Aufl., S. 163, New York 1906.

[4]) Vgl. Hawkins, Journ. U. S. art. **38**, 160 (1912).

[5]) Vgl. auch Ritter von Herz, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **15**, 25 (1920).

In Italien [1]) ist eine Mischung aus Pikrinsäure und Dinitrophenol im Gebrauch, die bei 68 bis 77° schmilzt.

Über Herstellung der Sprengladungen für Granaten usw. vgl. unter Trinitrotoluol.

Von den Salzen der Pikrinsäure wurde das Ammoniumpikrat vor dem Kriege in den Vereinigten Staaten als Granatfüllung verwendet [2]), im Kriege wurde es teilweise auch in England in geringem Umfange für Zündladungen in Geschossen benutzt.

Kaliumpikrat gebrauchten die Russen im Gemisch mit Pikrinsäure (80 : 20) als Sprengladung für Infanteriesprenggeschosse.

Trinitrokresol, $C_6H.CH_3.OH.(NO_2)_3$.

Als **Rohstoff** für die Herstellung des Trinitrokresols [3]), und zwar desjenigen, dessen Nitrogruppen symmetrisch (2.4.6.) zur CH_3- oder OH-Gruppe angeordnet sind, kommt von den drei Isomeren des Kresols nur Meta-(1.3-)kresol in Betracht, da nur dieses sich leicht in Di- und besonders Trinitrokresol überführen läßt. Das reine m-Kresol ist eine dicke Flüssigkeit, die bei 203° siedet, doch kommt es in diesem Zustande nur in ganz beschränktem Umfange in den Handel. Die gewöhnlichen Handelsprodukte sind stets Mischungen der drei isomeren Kresole, die in der Form der „flüssigen Karbolsäure" noch Kohlenwasserstoffe (Naphthalin), daneben auch Pyridin und besonders Phenol enthalten, während das „Trikresol" und das „technische Metakresol" fast frei von diesen Beimengungen sind. Das letztere hat im Gegensatz zum Trikresol nur einen geringen Gehalt an o-Kresol, dessen größere Menge durch Fraktionieren entfernt worden ist; gewöhnlich enthält es 58 bis 60 Proz. m-Kresol und etwa 40 Proz. p-Kresol. Diese beiden Bestandteile lassen sich durch fraktionierte Destillation wegen des gleich hoch liegenden Siedepunktes (p-Kresol = 202°) nicht und auf andere Weise nur unter großen Schwierigkeiten völlig trennen, so daß meist ein p-kresolhaltiges m-Kresol Verwendung findet (s. auch unter Fabrikation).

Das reinste technische m-Kresol ist 90 proz. [4]) und frei von o-Kresol. Es hat einen Siedepunkt von 202 bis 204°. Für die Verwendung als Rohstoff des Trinitrokresols eignet es sich wegen des verhältnismäßig geringen Salpetersäureverbrauches am besten.

Fabrikation. Die Nitrierung des Metakresols geschieht ganz ähnlich wie die des Phenols. Das Trinitrokresol wird nach der Reinigung

---

[1]) Oddo, Ann. chim. appl. **11**, 181 (1919).

[2]) Vgl. Pringsheim, Chem.-Ztg. **40**, 134 1916.

[3]) Vgl. Nölting u. Salis, Ann. chim. phys. [6] **4**, 120 (1885).

[4]) Es wird von der chemischen Fabrik Dr. F. Raschig, Ludwigshafen, in den Handel gebracht.

mit heißem Wasser in gegossenen harten Kuchen erhalten, die auf Mühlen zerbrochen werden [1]).

Die Ausbeute an Trinitrokresol ist je nach dem Rohprodukt verschieden groß. Für die Fabrikation aus gewöhnlichem technischen m-Kresol soll die Ausbeute mindestens 100 Proz. des angewandten Kresols entsprechend 60 Proz. m-Kresol im Gemisch betragen. Das 90 proz. m-Kresol liefert 150 bis 160 Proz., das reine m-Kresol 174 bis 175 Proz.; die Theorie ist 225 Proz.

Marqueyrol und Loriette [2]) haben in neuester Zeit ein Verfahren der dreistufigen Nitrierung wie bei der Pikrinsäure (s. S. 236) ausgearbeitet, wobei zugleich mit Hilfe der nitrosulfosauren Natriumsalze eine Abtrennung des o- und p-Kresols ermöglicht werden soll.

Eigenschaften. In seinen Eigenschaften (sauerer Charakter, Färbevermögen, reizende Wirkung auf die Atmungsorgane) gleicht das Trinitrokresol der Pikrinsäure. Durch Umkristallisieren läßt es sich schwer in ganz reinem Zustande erhalten. Sein Schmelzpunkt schwankt daher zwischen 105 und 108°. Anselmino und Gilg [3]) geben den Schmelzpunkt des reinen Produktes zu 109,5° an, doch ist nach Versuchen des Verfassers der Erstarrungspunkt eines reinen Produktes 105°, und läßt die große Differenz zwischen den beiden Werten darauf schließen, daß entweder noch gewisse Verunreinigungen (nitrierte Phenole usw.) vorhanden sind oder der Schmelzpunkt von 109,5° zu hoch ist. Noch mehr trifft dies auf den von Serrant (siehe unten) angegebenen Schmelzpunkt von 112° zu. Verfasser erhielt durch Auskochen mit Wasser und mehrmaliges Umkristallisieren mit Benzol und Alkohol einen Schmelzpunkt von 107 bis 107,5°, dem der oben angegebene Erstarrungspunkt von 105° entspricht.

Das Trinitrokresol ist in Wasser viel schwerer löslich als Pikrinsäure. 100 Tle. davon lösen

bei	6°	0,15 Tle.
„	15°	0,2 „
„	100°	1,83 „

Die kalte wässerige Lösung ist daher auch weniger stark gefärbt als die der Pikrinsäure. In nicht ganz reinem Zustande schmilzt es beim Kochen mit Wasser. In Alkohol, Äther, Aceton ist es leicht löslich. In Benzol löst es sich leichter als Pikrinsäure (9,2 Tle. bei 6° und 13 Tle. bei 15°). Man kann es dadurch von dieser, besser aber aus wässeriger Lösung mit Hilfe des Kaliumsalzes [4]) trennen, da das Kaliumtrinitro-

---

[1]) Vgl. Courtois-Suffit, Mém. poudr. salp. **16**, 97 u. 111 (1911/12).

[2]) Bull. soc. chim. [4] **25**, 370 (1919).

[3]) Anselmino u. Gilg, „Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch V“, Berlin 1911, S. 441.

[4]) Über die anderen Trinitrokresolsalze und ihr Verhalten vgl. Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 7 ff. (1911).

kresylat im Gegensatz zum Kaliumpikrat im Wasser sehr leicht löslich ist. Es lösen sich

	bei 6°	15°	100°
vom Kaliumpikrat	0,3 Tle.	0,45 Tle.	14,55 Tle.
„ Kaliumtrinitrokresylat	1,4 „	3,4 „	große Mengen.

Ähnliche Unterschiede zeigt die Löslichkeit der Salze in Alkohol.

Die Trinitrokresolsalze der organischen Basen, insbesondere das Pyridinsalz sind dagegen viel schwerer löslich als die Pikrate[1]). Es lösen sich

	bei 20°	100°
vom Pyridinpikrat	0,36 Tle.	12,6 Tle.
„ Pyridintrinitrokresylat	0,12 „	1,5 „

Beim Erhitzen im Reagenzglas auf höhere Temperaturen verhält sich Trinitrokresol wie Pikrinsäure, es zersetzt sich beim Erhitzen auf 198° und entzündet sich bei etwa 275°.

Über die Empfindlichkeit des Trinitrokresols und seiner Salze vgl. Tabelle I auf S. 22.

Das spezifische Gewicht ist geringer als das der Pikrinsäure. Durch Pressen und Schmelzen erreicht man ein kubisches Gewicht von 1,64.

Das Trinitrokresol ist etwas unempfindlicher gegen Schlag und Stoß sowie gegen Detonation als Pikrinsäure. Im losen Zustande erfordert es eine Sprengkapsel von mindestens 1 g Ladung; bei einem Preßdruck von 1500 kg/qcm (1,55 kub. Gew.) ist eine Sprengkapsel von 1,5 g, bei 2900 kg/qcm (1,63) eine solche von 2 g Ladung erforderlich. Im gegossenen Zustande detoniert es nicht mehr mit 3 g Ladung. An Sprengwirkung steht es der Pikrinsäure nach und ebenso ist die Brisanz entsprechend der geringeren Detonationsgeschwindigkeit und Maximaldichte geringer als bei diesem Sprengstoff.

Anwendung. Das Trinitrokresol wird, wie bereits erwähnt, in Frankreich gemischt mit Pikrinsäure unter dem Namen Crésylite als Sprengstoff für die sogenannten „P"-Granaten verwendet[2]). Der Grund für die Einführung dieses Sprengstoffs an Stelle der reinen Pikrinsäure ist in dem beträchtlich billigeren Preis und in der bequemeren Nitrierung des flüssigen Rohproduktes[3]) gegenüber dem festen Phenol, in der leichteren Verarbeitbarkeit des fertigen Trinitrokresols wegen des verhältnis-

---

[1]) Über weitere Unterscheidungsmerkmale von Trinitrokresol und Pikrinsäure vgl. Kast, „Anleitung usw.", S. 973.

[2]) Vgl. Dingl. polyt. Journ. **282**, 61 (1891); Coralys, a. a. O., S. 33; Mém. poudr. salp. **5**, 74 (1892); **6**, 211 (1893) (Transportsicherheit); **9**, 224 (1897/98); Gody, a. a. O., S. 579; Guttmann, „Die Industrie usw.", S. 456; Serrant, „La chimie etc.", p. 102 ff.; Belg. Pat. 150626 (1900); Hessen, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 297 (1911); Courtois-Suffit, Mém. poudr. salp. **16**, 97 u. 111 (1911/12); Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. **25**, 1942 (1912).

[3]) Vgl. Serrant, a. a. O.

mäßig niedrigen Schmelzpunktes, der die Anwendung gespannten Wasserdampfes beim Schmelzen überflüssig macht, und schließlich in der geringeren Empfindlichkeit der durch Verschmelzen der Mischung erhaltenen festen Massen zu suchen. Das früher verwendete französische „Crésylite No. 1" enthielt — vermutlich als natürliche jedoch zur Erzielung eines dichteren Gusses (s. S. 241) nicht unerwünschte Verunreinigung — einen kleinen Gehalt an Pikrinsäure; „Crésylite No. 2", das eigentliche technische Trinitrometakresol, ist eine Mischung von Trinitrokresol mit geringen Mengen von Pikrinsäure und besitzt den Schmelzpunkt 70 bis 105°; „Crésylite No. 2, 60/40" stellt dagegen ein molekulares Gemenge von Trinitrokresol (60 Tle.) und Pikrinsäure (40 Tle.) vom Schmelzpunkte 75 bis 79° dar (s. S. 226).

Im Kriege wurden auch noch andere Mischungsverhältnisse, namentlich solche mit einem höheren Zusatze von Pikrinsäure benutzt.

Durch Verschmelzen der Mischungen läßt sich viel leichter ein dichterer und porenfreier Guß erzielen als mit den reinen Stoffen. Sie erstarren sehr viel langsamer und bleiben lange zähflüssig und plastisch, so daß sie sich in diesem Zustande leicht jeder Form anpassen lassen, erfordern aber auch mehr Zeit bei der Verarbeitung. Bei einem Zusatze von 5 bis 10 Proz. Trinitrokresol erzielt man ein kubisches Gewicht, das über 1,70 liegt, bei 15 Proz. ist das kubische Gewicht 1,697, bei 20 Proz. 1,693, während die molekulare Mischung ein solches von 1,65 ergibt.

Das Ammoniumsalz des Trinitrokresols soll einige Zeit lang in Österreich als Sprengstoff für Granaten benutzt worden sein[1]). In Frankreich wird es in Mischung mit Ammoniumnitrat oder Natriumnitrat als Bergwerkssprengstoff (s. S. 117 u. 336) verwendet.

Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$.

Das Dinitrobenzol wird in der Form des Meta-(1.3-)Produktes, soweit nicht die Kriegsverhältnisse in Betracht kommen, die seine Verwendung in großen Mengen als Ersatz des Trinitrotoluols in Deutschland, in geringerem Umfang (für Seeminen) auch in Rußland veranlaßten, wegen seiner großen Giftigkeit nur in ganz beschränkter Menge als Zusatz zu Sprengstoffen verwendet. Die fabrikmäßige Herstellung[2]) ist der des Trinitrotoluols ganz ähnlich[3]). Man nitriert in zwei Stufen.

---

[1]) Guttmann, Dingl. polyt. Journ. **282**, 61 (1891) und derselbe, „Die Industrie usw.", S. 456; vgl. jedoch Perlizh, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **27**, 431 (1896).

[2]) Über Feststellung der Nitrierungsstufe aus der Erstarrungskurve vgl. Lehnstedt, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 118 (1918).

[3]) Vgl. Grandmougin, La technique moderne **6**, 217 (1913). Über Fabrikation in England: Bruneau, Mém. poudr. salp. **3**, 43 (1890); Kayser, Zeitschr. f. Farb.- u. Text.-Chem. **2**, 16 (1903).

Der Schmelzpunkt des reinen m-Produkts liegt bei 91°, der Siedepunkt bei 297°[1]). Der Schmelzpunkt des technischen, geringe Mengen der o- und p-Verbindung enthaltenden Dinitrobenzols liegt bei 82°, der Erstarrungspunkt desselben Produkts bei 80 bis 81°.

Das Dinitrobenzol detoniert in losem umkristallisierten Zustand bei Anwendung einer Sprengkapsel von 1,5 g Ladung; bei einem Preßdruck von 290 kg/qcm (1,29 kub. Gew.) ist dagegen eine solche von 3 g Ladegewicht nötig; bei 585 kg Preßdruck (1,44) detoniert es auch mit dieser Kapsel nicht mehr vollständig. Es bedarf somit, namentlich in gegossenem Zustande, einer sehr starken Zündladung. Auch das gegossene und zerkleinerte (pulverförmige) Produkt ist wesentlich schwerer detonierbar als das aus Lösungen auskristallisierte feinkristallinische.

Die Giftigkeit des Dinitrobenzols tritt wegen dessen leichter Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und leichter Sublimierbarkeit nicht nur bei der Verwendung, sondern auch bei der Fabrikation und Verarbeitung, namentlich in den Sommermonaten, störend in die Erscheinung. Die daraus für die Arbeiter entstehenden Gefahren hat man aber bei der Fabrikation vollständig, bei der Verarbeitung zum größten Teil durch entsprechende Maßnahmen, wie Anbringung von Absaugevorrichtungen usw., zu umgehen gelernt. Bei der Verwendung treten Vergiftungen nur auf, wenn es sich um Bergwerkssprengstoffe handelt, weil sich hier eine Berührung mit der Haut und das Einatmen der giftigen Schwaden bei Versagern nicht unbedingt vermeiden läßt.

Die Art der Anwendung des Dinitrobenzols für militärische Zwecke und die zweckmäßigste Art der Geschoßlaborierung, insbesondere die Verwendung eines Aufgusses eines indifferenten, leichter detonierbaren Sprengstoffs, wie Trinitrotoluol, sind auf einen Vorschlag des Verfassers zurückzuführen.

Trinitrobenzol. $C_6H_3(NO_2)_3$.

Das von der Chemischen Fabrik Griesheim[2]) als Sprengstoff vorgeschlagene symmetrische[3]) (1.3.5-) Trinitrobenzol hat wegen seines hohen Preises noch keine Verwendung gefunden, trotzdem es keine saueren Eigenschaften besitzt und bei etwas größerer Sprengwirkung[4]) unempfindlicher gegen Schlag und Stoß und wesentlich unempfindlicher gegen Wärme als Pikrinsäure ist. Es bildet weiße, in Wasser fast unlösliche blättchenartige Kristalle, schmilzt bei 124°, erstarrt bei 122,5°

---

[1]) V. Meyer u. Stadler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2649 (1884).

[2]) Vgl. D. R.-P. Nr. 79 477 (1893).

[3]) Über das asymmetrische 1.2.4- (Schmelzp. 61°) und das benachbarte 1.2.3-Trinitrobenzol (Schmelzp. 127,5°) vgl. Koerner u. Contardi, Atti r. acad. Linc. Roma [5] **23**, I, 633 und II, 464 (1914); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 64 (1915).

[4]) Über einige Eigenschaften mit Bezug auf die Sprengwirkung vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **16**, 27 (1911/12).

und läßt sich, wie Verfasser festgestellt hat, unzersetzt destillieren. Der höhere Preis ist auf die schwierige Nitrierbarkeit des Dinitrobenzols zurückzuführen. Nach Versuchen des Verfassers [1]) lassen sich durch direkte Nitrierung mit stärkster Salpetersäure und Schwefelsäureanhydrid ungefähr zwei Drittel des Dinitrobenzols in das Trinitroprodukt umwandeln.

Ein älteres Darstellungsverfahren [2]) beruht auf der Umsetzung der durch Oxydation des Trinitrotoluols erhaltenen Trinitrobenzoesäure (s. S. 283) durch Erhitzen mit Soda, Wasser oder Alkohol in Trinitrobenzol, ein neueres [3]) auf der Reduktion des Chlortrinitrobenzols mit Metallen (Kupfer usw.) in neutralen Lösungsmitteln (Alkoholen u. ä.).

Das praktisch erreichbare kubische Gewicht des Trinitrobenzols ist nach Versuchen des Verfassers [4]) 1,65. Mit einem Druck bis zu 1500 kg/qcm (1,62 kub. Gew.) gepreßt, erfordert es zur Detonation eine Sprengkapsel von 0,8 g Ladung, in hochgepreßtem Zustand (2900 kg/qcm = 1,65 kub. Gew.) eine solche von 2 g, in gegossenem Zustand von 3 g Ladung.

Chlornitroverbindungen.

Die Chlornitroverbindungen, Di- und Trinitromonochlorbenzol, Trinitrodichlorbenzol, Trinitrotrichlorbenzol sind dem Di- und Trinitrobenzol in ihren chemischen und sprengtechnischen Eigenschaften ganz ähnlich. Ihre Stabilität gegen mechanische und Wärmeeinwirkungen und ihr spezifisches Gewicht wächst mit dem Chlorgehalt.

Das Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid), $C_6H_2Cl(NO_2)_3$ (1.2.4.6), schmilzt bei 83° und entzündet sich beim allmählichen Erhitzen auf 395 bis 397°. Das Chlor ist durch die Hydroxylgruppe leicht ersetzbar (s. unter Trinitrobenzol), es bildet daher mit Metallen leicht Pikrate. Mit Anilin färbt es sich rotgelb und bildet das asymmetrische Trinitrodiphenylamin. In Alkohol und Benzol ist es etwas, leicht aber in Äther löslich. In kristallinischem Zustand hat es eine blaßgelbe, in gegossenem eine schmutzig grüngelbe Färbung. Der fein verteilte Staub erzeugt ein brennendes Gefühl auf der Haut, die dadurch braungelb gefärbt wird.

Durch Pressen erreicht man eine Dichte von 1,74 bis 1,75, durch Gießen eine solche von 1,76.

In der Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen gleicht es etwa dem Trinitrotoluol. In der Sprengwirkung steht es zwischen diesem und der Pikrinsäure, die es vermöge seines hohen spezifischen Gewichts in der Brisanz etwas übertrifft. Die Detonationsgeschwindig-

---

[1]) Vgl. vorher Hepp, Lieb. Ann. **215**, 344 (1882).

[2]) D. R.-P. Nr. 77353 (1894).

[3]) J. Meyer, D. R.-P. Nr. 234726 (1909).

[4]) Jahrb. d. Mil.-Vers.-Amts **13**, 36 (1908); vgl. auch Dautriche, Mém. poudr. salp. **16**, 28 (1911/12).

keit in höchst gepreßtem und gegossenem Zustand ist etwa gleich derjenigen der Pikrinsäure. Bei der Detonation entwickelt es Salzsäure.

Das symmetrische Trinitrotrichlorbenzol, $CCl_3(NO_2)_3$ (1.3.5.2.4.6), das durch Nitrieren von Trichlorbenzol erhalten wird, stellt ein grünlich weißes, bei 190 bis 193° schmelzendes kristallinisches Pulver dar, von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, das sich in Essigäther, Benzol, Toluol und Aceton löst. Bei längerem Erhitzen auf 75° verliert es infolge von Sublimation etwas an Gewicht. Bei 360° entzündet es sich noch nicht.

Durch Pressen erreicht man eine Dichte von 1,85 (3000 kg/qcm). Gegen Schlag verhält es sich etwa wie Trinitrotoluol, doch ist es schwerer detonierbar als dieses, es gleicht in dieser Eigenschaft dem Dinitrobenzol. In der Brisanz steht es zwischen Pikrinsäure und Trinitrotoluol.

Dinitrotoluol, $C_6H_3 . CH_3 . (NO_2)_2$.

Das Dinitrotoluol, dessen Fabrikation und Produktion beim Trinitrotoluol behandelt werden wird, ist ohne Zusätze wegen seiner schweren Detonierbarkeit als Sprengstoff nicht verwendbar. Es detoniert noch schwerer als Dinitrobenzol, in losem Zustand nur mit einer Sprengkapsel von 2 g Ladung. Für Bergwerkssprengstoffe wird es in großen Mengen verwendet, wo man eines leicht verbrennlichen, wenig sprengkräftigen Zusatzes bedarf. Es hat hier das früher verwendete Dinitrobenzol wegen seiner viel geringeren Giftigkeit fast ganz verdrängt.

Das technische Dinitrotoluol bildet eine kristallinische gelbe Masse, die aus einem Gemisch der isomeren Dinitrotoluole mit beträchtlich vorwiegendem Gehalt an 2.4-Dinitrotoluol besteht.

Der Schmelzpunkt ist wechselnd. In reinstem Zustande schmilzt das gewöhnliche o-p- oder 2.4-Dinitrotoluol bei 71° und erstarrt bei 69,7°. Nach Rintoul[1]) ist der Schmelzpunkt 69,9 bis 70,2°. In Wasser ist es fast unlöslich, in den organischen Lösungsmitteln löst es sich etwas leichter als Trinitrotoluol, in Schwefelkohlenstoff bei 17° zu 2,19 Proz.[2]). Als Sprengstoffzusatz genügt ein Schmelzpunkt von 64 bis 68°; in Frankreich ist für Cheddit ein solcher von über 60° vorgeschrieben[3]). Noch niedriger schmelzende Produkte verursachen durch Ausschwitzen eine Entmischung beim Lagern des damit hergestellten Sprengstoffs.

Für Mischungen, die poröse (Holzmehl) oder durch Nitroverbindungen gelatinierbare Stoffe (Nitrocellulose) enthalten, bei denen aber eine Entmischung nicht zu befürchten ist, wendet man neuerdings vielfach die niedrig schmelzenden Mischungen der verschiedenen Dinitro-

---

[1]) Journ. soc. chem. ind. **34**, 60 (1915).
[2]) Vgl. Beilstein u. Kuhlberg, Lieb. Ann. **155**, 13 (1870).
[3]) Vgl. Mém. poudr. salp. **13**, 145 ff. (1905/06).

toluole[1]) an, wie sie bei der Herstellung des o-p-Dinitrotoluols der Farbenfabriken („Tropföl") entstehen und beim Umkristallisieren des Trinitrotoluols neben anderen nitrierten Nebenprodukten (s. S. 263) sich in der Mutterlauge ansammeln. Die zuletzt genannten Produkte hat man auch ebenso wie das bei der Darstellung des Trinitrotoluols abgetrennte m-Nitrotoluol (s. S. 257) weiter nitriert und in diesem Zustand als Sprengstoffzusatz verwendet[2]). Man erhält damit plastische, sehr sprengkräftige Mischungen (s. S. 373 u. 375), die jedoch wegen ihrer großen Dichte und auch wegen ihrer Plastizität sehr schwer detonierbar sind. Die Bezeichnung „flüssiges Trinitrotoluol" entspricht jedoch nicht der chemischen Zusammensetzung dieser Gemische, da sie, wenn sie wirklich flüssig sind, nur ganz geringe Mengen von Trinitrotoluol enthalten und in der Hauptsache aus Mischungen der isomeren Dinitrotoluole mit wenig Mononitrotoluolen bestehen. So besaßen einige Produkte englischer Herkunft, die der Verfasser im Jahre 1910 Gelegenheit hatte, zu untersuchen, einen Stickstoffgehalt von 15,50 bis 15,65 Proz. und ein spezifisches Gewicht von 1,425 bis 1,429. Sie enthielten nicht mehr als höchstens 5 Proz. Trinitrotoluol und 10 Proz. Mononitrotoluol. Ein sogenanntes „flüssiges Dinitrotoluol" derselben Herkunft unterschied sich von diesen Produkten nur durch einen etwas geringeren Stickstoffgehalt (14,78 Proz.) und einen größeren Gehalt an Mononitrotoluol. Auch in der sonstigen elementaren Zusammensetzung kamen die Produkte dem Dinitrotoluol sehr nahe.

Trinitrotoluol, $C_6H_2 . CH_3 . (NO_2)_3$[3]).

Die gesteigerten Anforderungen, die man heute infolge der Vergrößerung der Geschützkaliber und der Verstärkung des Materials der Verteidigungsmittel an ein militärisches Sprengmittel stellt, und die Nachteile der Pikrinsäure (Einwirkung auf die Atmungsorgane, färbende Eigenschaften, Wasserlöslichkeit, Bildung gefährlicher Salze, verhältnismäßig hoher Schmelzpunkt) veranlaßten die verschiedenen Heeresverwaltungen schon vor einer Reihe von Jahren nach einem geeigneten

[1]) Vgl. auch Molinari u. Quartieri, „Notices etc.", p. 164 und die dort angegebenen früheren Versuche zur Aufklärung der chemischen Zusammensetzung der Produkte.

[2]) D. R.-P. Nr. 264503 (1910); Amer. Pat. 971211 (1910); Vergé, Schweiz. Pat. 66131, 67356, 67358, 67359, 67709 (1913); Maire u. Vergé, Amer. Pat. 1128471 u. 1124496 (1915); Kanad. Pat. 166035 (1915) (Gemische mit nitriertem m-Nitrotoluol); Reuter, Amer. Pat. 1116546 (1916). Vgl. auch Zahn, Zeitschr. f. angew. Chem. **26**, 149 (1913). Über Verwendung zu Geschützpulver, Farbstoffen usw. vgl. Copisarow, Chem. news **118**, 13 (1919).

[3]) Literatur: Wilbrand, Lieb. Ann. **128**, 178 (1863); Hepp, ebenda **215**, 364 (1882); Häussermann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 508 (Sprengtechn. Eigenschaften); Molinari u. Quartieri, „Notices etc.", p. 157; Peloux, Rev, d'art. **83**, 5 (1913); Giua, Il monitore tecnico 1914, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 109 (1915).

Ersatz der Pikrinsäure zu suchen. Als solcher kam aus den S. 224 ff. angegebenen Gründen das von Häussermann im Jahre 1891 vorgeschlagene Trinitrotoluol, das in dieser Zeit von der Chemischen Fabrik Griesheim hergestellt[1]) wurde, in Frage. Auch den Heeresverwaltungen war dieser Sprengstoff in seinen Eigenschaften längst bekannt, und die preußische Heeresverwaltung hat bereits im Jahre 1887 Versuche mit Gemischen von Trinitrotoluol und anderen Stoffen (Sauerstoffträgern) ausgeführt. Die Versuche wurden mit dem unvermischten Sprengstoff im Jahre 1892 und später im Jahre 1902 in großem Umfang wieder aufgenommen (s. S. 9). Auf Veranlassung der deutschen Heeresverwaltung sind dann die deutschen Privatfabriken in die Fabrikation des reinen Trinitrotoluols, das in unreinem Zustande in kleinen Mengen seit 1900 als Zusatz zu Bergwerkssprengstoffen (Donarit u. ä.) verwendet worden war, eingetreten.

Von den möglichen sechs chemischen Isomeren des Trinitrotoluols sind sämtliche bekannt[2]). Von diesen kommt jedoch nur das symmetrische α-Trinitrotoluol für die fabrikmäßige Herstellung in Betracht.

Der **Rohstoff** für die Darstellung des Trinitrotoluols, das Toluol, ist leicht in reinem Zustand zu erhalten. Es wird bei der Teerdestillation in großen Mengen aus dem Rohbenzol gewonnen (über die Produktion vgl. S. 234).

Fabrikation[3]).

Die Herstellung des α-Trinitrotoluols im großen kann unmittelbar vom Toluol aus in einer Operation geschehen, doch nehmen die Fabriken aus wirtschaftlichen und Sicherheitsgründen je nach den zur Verfügung stehenden Nitrier-(Abfall-)Säuren die Nitrierung manchmal in zwei, gewöhnlich aber in drei Stufen vor. Außer dem Toluol

---

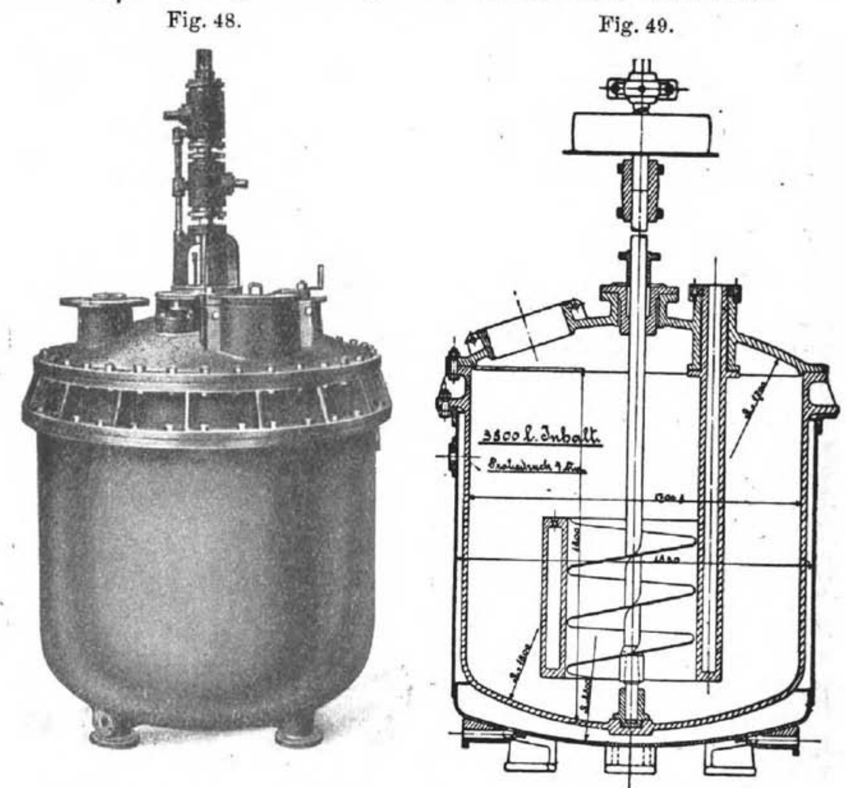
[1]) Vgl. Häussermann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 661.

[2]) Über Herstellung, Eigenschaften und Konstitution von α-, β- und γ-Trinitrotoluol vgl. Will, Knöffler, Beetz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **47**, 707 (1914). Über das 3.4.5-(δ-)Trinitrotoluol vgl. Koerner u. Contardi, Atti r. acad. Linc. Roma [5] **23**, II, 464 (1914); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 64 u. 77 (1915). Über das 2.3.5-(ε-)Trinitrotoluol, dieselben, ebenda (Atti) **24**, I, 888 (1915). Über das 2.3.6-(η-)Trinitrotoluol, dieselben, ebenda **25**, II, 339 (1916) und Gazz. chim. ital. **47**, I, 227 (1917).

[3]) Literatur: Häussermann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 661; Vasquez, Mem. de artill., September 1910; Langenscheidt, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 426 (1912); Giua, a. a. O. und Gazz. chim. ital. **45**, II, 32 (1915); Copisarow, Chem. news **112**, 247 (1915) (Nitrierversuche); Hoffmann, Chem. eng. a. manuf. **24**, Nr. 5; Chem. a. met. eng. **14**, 467 (1916), Chem. news **115**, 73 ff. (1916); Humphrey, Journ. ind. eng. chem. **8**, 998 (1916); Kidokoro, Journ. chem. Tokio **20**, 460 (1917). Über die britischen und amerikanischen Nitrierverfahren mit Rücksicht auf die wirtschaftliche Ausnutzung der Säure vgl. Journ. soc. chem. ind. **38**, 368 R. (1919). Über Fabrikationsvorschriften vgl. „Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie“, Berlin 1916, S. 287 (Vorschrift für Trinitrotoluolfabriken vom 1. Januar 1912 und vom 1. Oktober 1914).

dient auch das von den Farbenfabriken in großen Mengen hergestellte Gemisch der drei Mononitrotoluole[1]) als Rohstoff, und schließlich wird auch das sogenannte „Tropföl“, ein früher nicht verwertbares Abfallprodukt der Farbenfabriken bei der Herstellung des 2.4-Dinitrotoluols[2]), d. h. ein Gemisch von 2.6- mit wenig aus Metanitrotoluol entstandenem Dinitroprodukt, in großen Mengen auf Trinitrotoluol verarbeitet.

Fig. 48. Fig. 49.



Toluolnitrierapparat (Ansicht). Toluolnitrierapparat (Durchschnitt).

Nitrierverfahren. Das Nitrieren des Toluols[3]), Nitrotoluols[4]) und Dinitrotoluols geschieht in großen gußeisernen[5]) oder besser, wegen

[1]) Vgl. über Zusammensetzung des Gemisches Holleman, van Arendt u. Vermeulen, Rec. trav. chim. Pays.-Bas. **28**, 408 (1909); K. acad. wetensch. Amsterdam, wisk. en natk. afd. **20**, 891 (1912).

[2]) Über Herstellung von Trinitrotoluol aus verschiedenen kristallinischen Fraktionen des Dinitrotoluols vgl. Brit. Pat. 19 566 (1914).

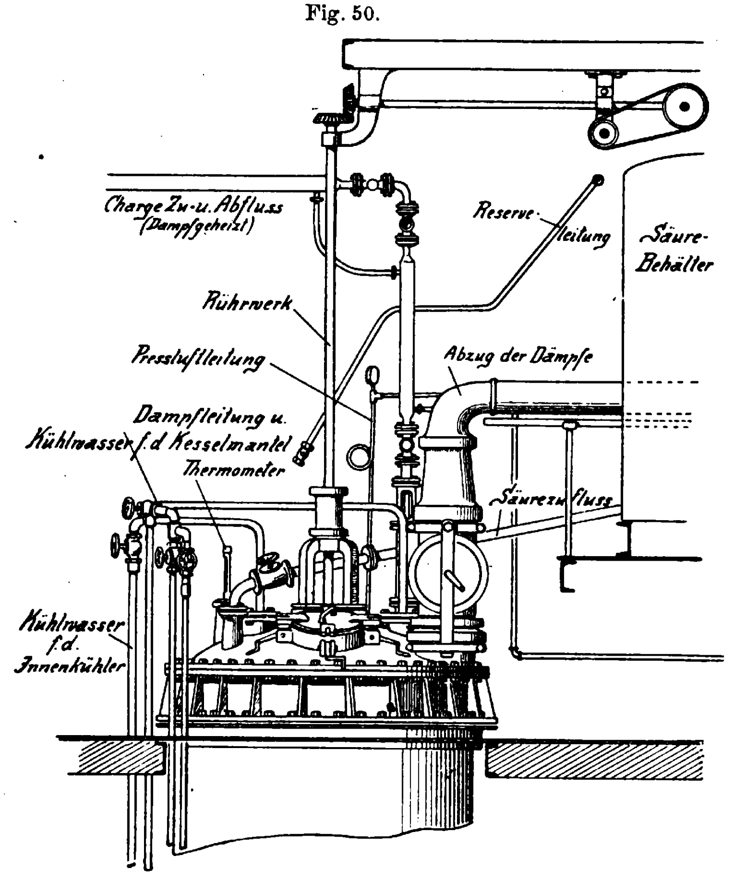
[3]) Vgl. Rosenstiehl, Compt, rend. **70**, 260 (1870); Grandmougin, La technique moderne **6**, 217 (1913).

[4]) Für England vgl. Bruneau, Mém. poudr. salp. **3**, 43 (1890); Kayser, Zeitschr. f. Farb. u. Text.-Chem. **2**, 16 (1903).

[5]) Über die Haltbarkeit der gußeisernen Apparate vgl. z. B. Cumming, Journ. soc. chem. ind. **38**, 31 (1919).

der erhöhten Sicherheit, in schmiedeeisernen, mit Rührer, Dampfmantel, Kühlkörper, Druckluftleitung nebst Steigrohr und Dunstabzug aus Tonrohr versehenen Apparaten [1]), die gewöhnlich etwa 1000, mitunter bis zu 3600 kg des Rohstoffs fassen. Der übliche Nitrierapparat ist in seiner äußeren Ansicht in Fig. 48 [2]), im Durchschnitt (mit Riemenantrieb

Fig. 50.



Oberteil eines Toluolnitrierapparats.

für das Rührwerk) in Fig. 49 [3]), in seinem Oberteil mit vollständiger Röhrenausstattung in Fig. 50 [4]) abgebildet. Die Konstruktion eines Apparates mit als Rührer ausgestaltetem Innenkühler zeigt Fig. 51 [2]).

[1]) Über Nitrierapparate vgl. auch Stettbacher, „Schieß- und Sprengstoffe usw.", S. 155 ff. und derselbe, Seife **3**, 609 (1919). In Frankreich scheinen nach einer Abhandlung von Granger [Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 136 (1917)] zum Nitrieren von Toluol auch Tonapparate benutzt zu werden.

[2]) Ver. Eisenhütten- u. Maschinenbau A.-G. Barmen.

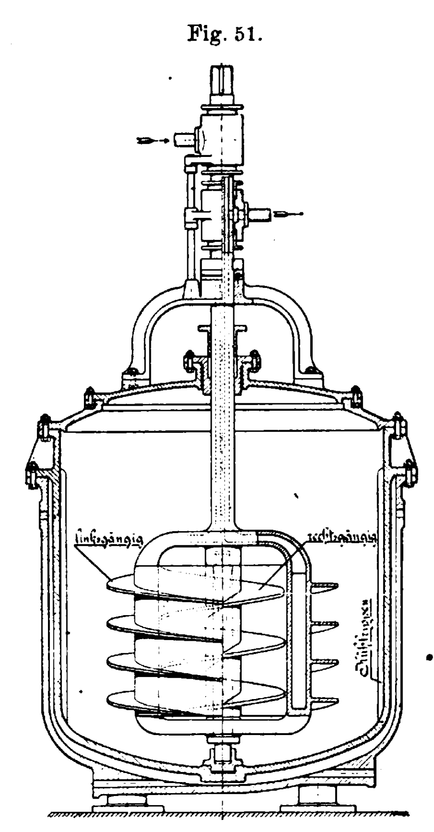
[3]) Nach einer Abbildung der Firma Wilhelm Spieß, Barmen.

[4]) Nach einer Photographie aus der Fabrik Kruppamühle der Oberschlesischen Sprengstoff A.-G.

Der Verschluß des Mannloches wird zweckmäßig so eingerichtet, daß er einem inneren Druck leicht nachgibt. Nach einem patentierten Verfahren [1]) soll dies durch federnde Auflage des ganzen Deckels erreicht werden. In manchen Fabriken besteht der Mannlochdeckel aus Glas, um einen Einblick in das Innere des Apparates zu gestatten.

Man bringt den Ausgangsstoff in den Apparat und läßt, unter Umständen nach Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zum Lösen des Rohstoffs, die Mischsäure unter Umrühren und Kühlen zufließen. Häufig setzt man, wenigstens für die niederen Nitrierungsstufen, bei denen man die Abfallsäuren vom Trinitrotoluol verwendet, diese und die erforderliche Salpetersäure getrennt zu. Vereinzelt legt man auch die Mischsäure vor und läßt den Rohstoff (Toluol) zufließen. Es hat dies den Vorteil, daß stets überschüssige Salpetersäure vorhanden ist, die eine Überhitzung verhindert.

Fig. 51.



Toluolnitrierapparat mit Innenkühler als Rührer.

Nachdem die Säure eingeflossen ist, wird nach Bedarf angewärmt und einige Zeit auf der gewünschten Temperatur belassen. Die Nitrierung vom Mono- zum Dinitrotoluol dauert dreieinhalb bis vier Stunden, dann wird noch etwa eine Stunde gerührt. Früher ließ man dann die Säure abfließen und nahm die weitere Nitrierung nach vorausgehender Verflüssigung des Nitrokörpers durch Erwärmen unter Zusatz neuer Säure in demselben Gefäß vor; heute verwendet man jedoch meist besondere Scheidekessel, in die man das Nitriergut mit der Säure in heißem Zustande überdrückt, und in denen man, wenigstens das Di- und Trinitroprodukt, nach Zusatz von etwa 10 Proz. Wasser [2]) oder besser (wegen der geringeren Erwärmung) von verdünnter, etwa 65 proz. Schwefelsäure abscheidet.

Als Nitriersäure dient für die Herstellung des Monoprodukts eine Mischung von 40grädiger Salpetersäure (spez. Gew. 1,38) und 92proz.

[1]) D. R.-P. Nr. 288 362 (1915).

[2]) D. R.-P. Nr. 254 754 (1909). Über Versuche im Laboratorium vgl. Hutchison u. Wright, Journ. soc. chem. ind. **34**, 781 (1915).

Schwefelsäure neben 16 Proz. Wasser; für das Dinitroprodukt eine Mischung von 48grädiger Salpetersäure (1,50 spez. Gew. mit 94 Proz. HNO_3) und konzentrierter 98proz. Schwefelsäure unter Verwendung der bei der Darstellung des Trinitroprodukts abfallenden Säure in wechselnden Verhältnissen gleichfalls unter geringem Wasserzusatz; für die Herstellung des Trinitro- aus dem Dinitroprodukt eine Mischsäure aus 48grädiger Salpetersäure und 20proz. Oleum oder einer entsprechenden größeren Menge von 98proz. Schwefelsäure. Das Verhältnis der Salpeter- zur Schwefelsäure beträgt etwa 1 : 3. Man verbraucht zum ganzen Nitrierprozeß auf 1 Tl. Toluol 3 bis 4 Tle. Salpetersäure (die zu etwa 30 Proz. wiedergewonnen wird) und 5 bis 10 Tle. Schwefelsäure (die bis auf 5 bis 10 Proz. wiedergewonnen wird), je nach der Stärke der Säuren.

Die Nitriertemperatur für das Nitrotoluol soll, wenn man o- und p-Nitrotoluol erhalten und das m-Nitrotoluol möglichst ausschließen [1]) will, nicht über 50 bis 60° betragen, für das Dinitro- und Trinitroprodukt kann die Temperatur auf 90 bis 100° und darüber gesteigert werden. Besser bleibt man beim Dinitrotoluol unter 80°, beim Trinitrotoluol unter 95°. Früher, als man noch wenig Oleum verwendete, war man gezwungen, mit der Temperatur bis auf 140° [2]) zu gehen, und manche Fabriken behielten diese Temperatur bis in die jüngste Zeit bei, doch muß ein solches Verfahren vom Sicherheitsstandpunkt aus als sehr bedenklich angesehen werden. Zweifellos kommt man bei entsprechendem Oleumzusatz mit einer Temperatur von höchstens 95° in allen Fällen aus.

Zur Herstellung eines reinen α-Trinitrotoluols mit hohem Schmelzpunkt, wie es für militärische Zwecke verlangt wird, ist es erforderlich, von möglichst reinem (benzol- und xylolfreiem) Toluol auszugehen und außerdem die Zwischenprodukte vor der weiteren Nitrierung einer Reinigung zu unterwerfen. Als Nebenprodukte und Verunreinigungen des o- und p-Mononitrotoluols kommen neben nicht nitrierten Kohlenwasserstoffen insbesondere das m-Nitrotoluol und ferner im Dinitrotoluol durch Oxydation bei der Nitrierung [3]) entstandene nitrierte Kresole in Betracht. Das m-Nitrotoluol entfernt man, soweit es sich gebildet hat, durch fraktionierte Destillation des Mononitrotoluols im Vakuum in großen Kolonnenapparaten, die Nitrokresole im Dinitroprodukt [4]) durch Waschen mit ganz verdünnter Bikarbonatlösung, besser durch mehrmaliges Waschen mit reinem Wasser. Die Herstellung des Mononitrotoluols muß in diesem Falle sehr sorgfältig und bei möglichst

---

[1]) Über das Mengenverhältnis der verschiedenen Produkte vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 172 (1915).

[2]) Vgl. Langenscheidt, a. a. O.

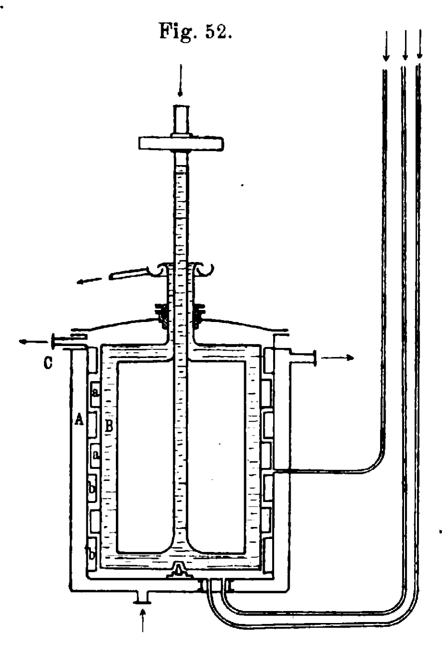
[3]) Vgl. Will, Knöffler, Beetz, a. a. O., S. 712.

[4]) Über die Reinigung des Dinitrotoluols durch fraktionierte Verflüssigung vgl. Brit. Pat. 19566 (1914).

niedriger Temperatur (30 bis 50°) unter Zuhilfenahme frischer Säure vorgenommen werden, da die Destillation nur dann durchführbar ist, wenn das Mononitrotoluol kein Dinitroprodukt enthält. Man nitriert daher häufig stufenweise derart, daß man das nicht in Mononitrotoluol übergeführte Toluol immer wieder mit Wasserdampf abbläst und von neuem nitriert.

Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die in einer Menge bis zu 2 Proz. vorhanden sein können und angeblich zum großen Teil aus Oktan [1]) bestehen, müssen gleichfalls als schädlich bei der weiteren Nitrierung angesehen werden. Auch sie müssen daher zweckmäßig bei der fraktionierten Destillation oder durch Abblasen mit Wasserdampf entfernt werden.

Fig. 52.



Turbo-Nitrierapparat.

Das Endprodukt wurde früher allgemein zusammen mit der Mischsäure in mit Blei ausgeschlagene Holzbottiche abgelassen und das Trinitrotoluol durch Abkühlung und mehrtägiges Stehenlassen zum Erstarren gebracht. Heute ist dieses Verfahren ganz verlassen; man nimmt die Scheidung in heißem Zustand im Nitrierkessel, besser aber in einem besonderen Scheidekessel (s. oben) vor und läßt dann in die eisernen „Charge"-Kühlkästen nur die Abgangssäure, aus der sich weitere Mengen von Trinitrotoluol abscheiden, abfließen (siehe S. 261). Manche Fabriken lassen das Trinitrotoluol unter ständigem Rühren und Abkühlen auskristallisieren und nutschen schließlich das feste Produkt von der Säure ab.

Eine wesentliche Steigerung der Nitro- und Dinitrotoluolproduktion erreicht man mit den kontinuierlich arbeitenden Nitrierapparaten. Ein solcher „Turbo"-Apparat ist von Neumann konstruiert und bei der Westfälisch-Anhaltischen Sprengstoff-Akt. Ges. [2]) und anderen Fabriken im Gebrauch. Er ist in Fig. 52 abgebildet und besteht aus einem doppelwandigen Nitrierkessel *A* mit einem drehbaren Innenkörper *B*. Der Innenkörper ist hohl und so groß, daß er nur einen kleinen Zwischenraum zwischen sich und dem Kessel übrig läßt. Nitrier-

---

[1]) Ahrens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 848 (1907).
[2]) D. R.-P. Nr. 274 854 (1912); ferner Chem. Ind. **37**, 338 (1914).

gut und Nitriersäure werden in getrennten Rohrleitungen von unten in den Nitrierkessel eingelassen und fließen nach vorgenommener Nitrierung beständig aus dem oberen Teil des Kessels bei *C* ab. Der Drehkörper, der während der Nitrierung in Umdrehung versetzt wird, besitzt zur besseren Durchmischung des Kesselinhalts an seiner Außenwand Rührschaufeln *a*, die in die Zwischenräume von ebensolchen an der Innenwand des Nitrierkessels angebrachten Schaufeln *b* eingreifen. Der Inhalt des Kessels kann nach Belieben von innen durch den hohlen Drehkörper oder von außen gekühlt oder angewärmt werden. Mit dem Apparat erzielt man eine Tagesproduktion von etwa 4500 kg Nitrotoluol oder, da man bei der Herstellung des Dinitrotoluols aus dem Nitrotoluol die Temperatur um etwa das Doppelte (von 50 auf 90 bis 100°) erhöhen kann, von etwa 9000 kg Dinitrotoluol. Der Apparat hat außerdem den Vorzug, daß er nur etwa 180 Liter faßt, so daß eine Überhitzung weniger gefährlich[1]) wird, als bei den alten Apparaten.

Ein anderer Apparat wird von Weiler ter Meer[2]) beschrieben, und schließlich hat Kubierschky[3]) ein ganzes kontinuierlich arbeitendes Nitriersystem, das gleichzeitig zur Reinigung der Produkte dienen und die Bildung des unerwünschten m-Nitrotoluols ausschließen soll, konstruiert.

Für die Darstellung eines reinen Monoproduktes, wie es bei der Trennung der isomeren Nitrotoluole durch Destillation nötig ist, eignen sich die kontinuierlich arbeitenden Nitrierapparate nicht, da wegen der schwierigen Beaufsichtigung des Säure- und Toluolzuflusses die Bildung von Dinitrotoluol nicht ganz zu vermeiden ist.

Der Nitriervorgang bedarf nicht nur bei den gewöhnlichen, sondern auch bei den kontinuierlich arbeitenden Apparaten sorgfältiger Überwachung. Eine solche kann, wenn gefährliche Ausbrennungen vermieden werden sollen, auch bei Anwendung selbsttätiger Vorrichtungen (Anzeiger für Kühl- und Rührunterbrechung, Alarmthermometer usw.) nicht entbehrt werden[4]).

Reinigung. Das Rohtrinitrotoluol wird nun — wenigstens in den kleineren Betrieben — gereinigt[5]). Es wird zu diesem Zweck in Bleche mit hochstehendem Rand abgelassen, wo es in Form harter Kuchen erstarrt. Dann wird es zerkleinert und zur Entfernung der Säure in hölzernen, mit Schlangenrohren versehenen Kochbottichen unter mehrmaligem Wasserwechsel und unter Umrühren heiß gewaschen. Die Be-

---

[1]) Vgl. die Explosion in Rummelsburg, Chem. Ind. **37**, 149, 337 (1914); Uhlmann, Chem.-Ztg. **38**, 389 (1914).

[2]) D. R.-P. Nr. 228 544 (1910); Chem. Ind. **37**, 338 (1914).

[3]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 46 (1915); vgl. auch Borrmann, Zeitschr. f. angew. Chem. **28**, I, 381 (1915); D. R.-P. Nr. 287 799 (1914).

[4]) Über Vorschriften s. Anm. 3, S. 253.

[5]) Vgl. auch Copisarow, Chem. news **113**, 37 (1916); Bull. soc. chim. [4] **20**, 554 (1916).

handlung mit sodahaltigem Wasser [oder Aceton[1])] hat man jetzt wohl überall aufgegeben, da man in dieser Behandlung oder vielmehr in der dadurch verursachten Bildung explosibler Verbindungen (vermutlich Dinitro- und Trinitrokresolsalze) die Ursache gewisser bei der Fabrikation des Trinitrotoluols verursachter Entzündungen gesucht hat. Man nimmt auch hier die Entfernung der saueren Bestandteile mit ganz verdünnter Bicarbonatlösung oder nur mit Wasser vor.

Schließlich wird die flüssige Masse zur Beseitigung von mechanischen Verunreinigungen durch Filterpressen gedrückt und entweder wiederum in den eisernen Pfannen zur Erstarrung gebracht oder durch Einlaufenlassen in kaltes Wasser, das mit Luft durchgerührt wird, oder durch Auftragen auf innerlich gekühlte Walzen und Abschaben der anhaftenden dünnen Schicht[2]) in körnigen oder blätterigen Zustand übergeführt. Das in Wasser gekörnte Produkt muß auf Hürden im heißen Luftstrom getrocknet werden.

In diesem Zustande wird das Trinitrotoluol als Zusatz zu Bergwerkssprengmitteln verwendet. Es enthält noch geringe Mengen von Schwefel- und Salpetersäure und besitzt einen schwach stechenden Geruch, der nach Untersuchungen, die der Verfasser im Jahre 1902 ausgeführt hat, von Tetranitromethan herrührt. Man kann dieses im Wasserdampfstrom zum größten Teil entfernen, was am zweckmäßigsten vor dem Trocknen geschieht.

Eine andere für den Großbetrieb zweckmäßigere Art der Behandlung nach dem Nitrieren besteht darin, daß man das nitrierte Rohprodukt in besonderen, ähnlich den Nitrierkesseln, d. h. mit Heizvorrichtungen und Rührwerk, besser Luftrührung versehenen, mit säurefesten Steinen ausgekleideten eisernen Kesseln auswäscht und durch Erhitzen auf 90 bis 95° unter Zuhilfenahme eines Vakuums trocknet.

Das getrocknete Produkt wird entweder in heizbare Kesselwagen abgelassen oder in den oben erwähnten Blechschalen zum Erstarren gebracht.

Der Schmelzpunkt des getrockneten Rohprodukts schwankt je nach der Reinheit des verwendeten Rohstoffs zwischen 72 und 79,7°[3]).

Verwertung der Abfallsäure. Die bei der Herstellung des Mononitrotoluols entstehende Abfallsäure wird denitriert. Die Abfallsäure des Dinitrotoluols wird durch Waschen mit Mononitrotoluol vom Dinitrotoluol befreit und dann zusammen mit der Trinitrotoluolabfallsäure für die Mono- und Dinitrotoluoldarstellung aufgefrischt oder gleichfalls denitriert. Die Trinitrotoluolabfallsäure wird nach dem Versetzen mit Wasser und der Abscheidung vielfach noch, wie bereits oben erwähnt, in eiserne Behälter abgelassen, wo sich beim Stehen und

---

1) Vgl. auch Vasquez, a. a. O.

2) Reuter, Amer. Pat. 1036906 (1912).

3) Vgl. Rudeloff, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 4 (1907).

Abkühlen weitere Mengen von Trinitrotoluol abscheiden, oder sie wird, was wegen der erheblich geringeren Gefahr der Ansammlung großer mit Sprengstoff übersättigter Säuremengen vorzuziehen ist, von der Salpetersäure und damit vom Trinitroprodukt Charge für Charge durch Ausschütteln mit Toluol oder Mononitrotoluol in mit kaltem Wasser gekühlten Kesseln befreit und dann zum angegebenen Zweck aufgefrischt.

Die Schwierigkeit der weiteren Verwendung oder des Absatzes der nach der endgültigen Denitrierung erhaltenen Abgangsschwefelsäure bildet in den Sprengstoffabriken einen großen Übelstand. Die meisten Fabriken sind daher dazu übergegangen, diese Säure im eigenen Betrieb wieder zu konzentrieren. Die Konzentrationsanlagen sind von sehr verschiedener Ausführung [1]). Vor der Konzentration werden die auch nach dem Denitrieren in geringen Mengen noch vorhandenen Nitroverbindungen und Stickstoffsäuren zur Vermeidung von Betriebsstörungen entfernt. Es geschieht dies entweder durch Ausschütteln mit Lösungsmitteln [Dichlorbenzol] [2]) oder durch Reduktion, z. B. mit schwefliger Säure, wodurch auch die letzten Anteile an nitrosen Gasen entfernt werden [3]). Das Lösungsmittel wird in Rektifikationsapparaten wiedergewonnen.

Zu einem rationellen Fabrikbetrieb gehört auch die Kondensation der beim Nitrieren auftretenden nitrosen Gase in einer Salpetersäurekondensationsanlage, wie sie auch dort angewandt wird, wo die Abfallsäure nicht durch Ausschütteln, sondern durch Erhitzen denitriert wird.

Umkristallisieren. Für militärische Zwecke ist die Reinheit des Produkts, besonders wenn man keine sorgfältige Reinigung der Zwischenprodukte durch Rektifikation usw. vorgenommen hat, nicht ausreichend. Das Trinitrotoluol muß dann durch Umkristallisieren gereinigt werden [4]). Als Lösungsmittel benutzt man 92 bis 96 proz. Alkohol, dem man unter Umständen geringe Mengen von Benzol zusetzt, und nimmt die Lösung in doppelwandigen mit einem Deckel verschlossenen, mit Rückflußkühler versehenen Gefäßen unter Erhitzen mit Dampf und Rühren vor. Die Lösung wird in Filterpressen u. ä. filtriert (mitunter geschieht dies auch mit dem geschmolzenen Trinitrotoluol vor der Lösung, s. S. 260) und in runden, doppelwandigen, äußerlich gekühlten flachen Gefäßen zum Auskristallisieren gebracht. Die Kristallmasse wird in Zentrifugen oder auf geschlossenen Vakuumnutschen vom Alkohol befreit.

Eine Vakuumumkristallisieranlage nach System Schrimff-Passburg zeigt Fig. 53. In diese Anlage wird das Trinitrotoluol in flüssigem

---

[1]) Vgl. Lunge, „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“, **2**, 1142. Braunschweig 1915.

[2]) Vgl. Leitch, Brit. Pat. 15 455 (1915).

[3]) Schröder, D. R.-P. Nr. 32 322 (1884).

[4]) Vgl. auch Copisarow, Chem. news **113**, 37 (1916).

Zustand durch Röhrenleitung oder besser (aus Sicherheitsgründen) in mit Dampf geheizten Kesselwagen *A* gebracht. Von den Wagen wird es in den mit dem Rückflußkühler *D* versehenen Lösekessel *B* abgelassen und dann mit Hilfe von Alkohol aus dem Meßgefäß *C* aufgelöst. Die Lösung wird mit Druckluft durch die Filterpresse *G* in den Kristallisierbehälter („Kaltrührer") *H* gedrückt, der eine doppelte Wandung besitzt und nach Bedarf mit Dampf geheizt oder mit Wasser gekühlt werden kann. Der Behälter kann außerdem evakuiert werden, wodurch Verdampfung des Alkohols und eine stärkere Abkühlung erzielt wird. Der verdampfte Alkohol wird im Oberflächenkondensator *O* niedergeschlagen und durch die selbsttätigen Ableiter *P* nach dem Rektifizierapparat befördert. Der im Kaltrührer entstandene Kristallbrei wird in die Vakuumnutsche *J* abgelassen, wo die Kristalle von der Mutterlauge getrennt und getrocknet werden. Die im Oberflächenkondensator nicht niedergeschlagenen Alkoholdämpfe werden durch die Luftpumpe *S* angesaugt und in den Nachkondensator *R* gedrückt. Der Behälter *N* dient zur Erzeugung von Warmwasser mit dem unter Zuhilfenahme der Pumpe *M* der Kaltrührer und die Nutschen geheizt werden.

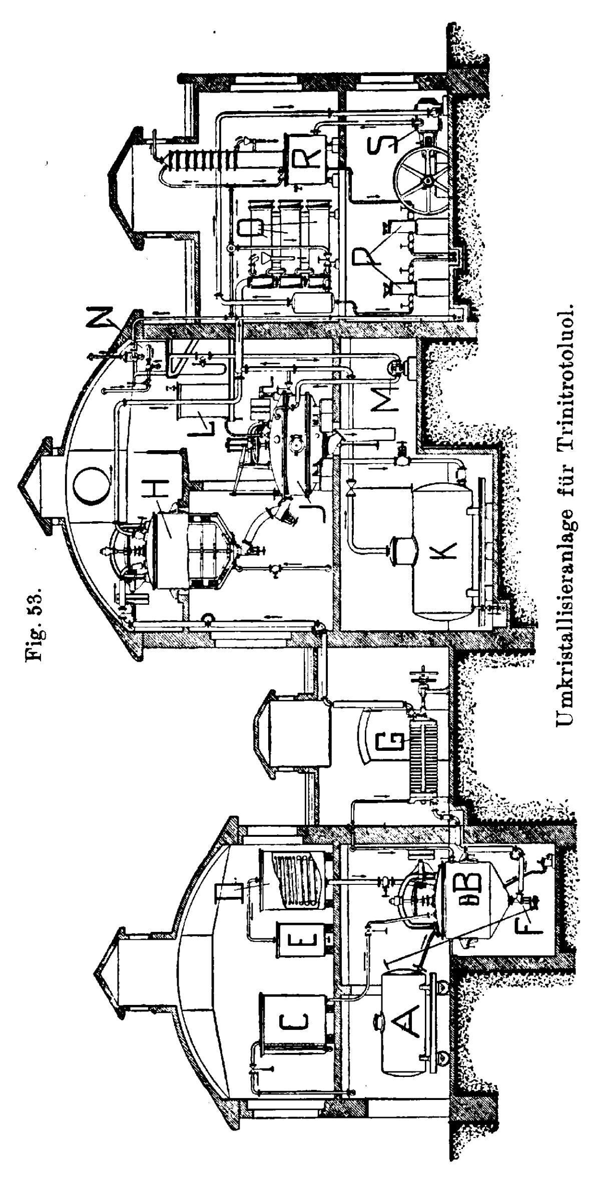
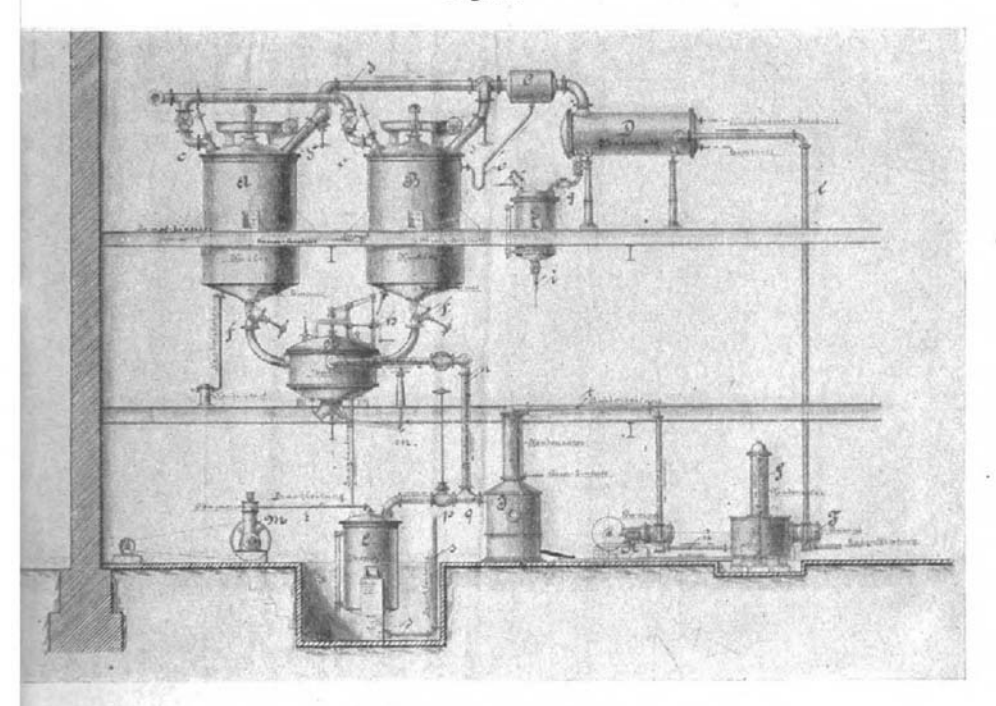


Fig. 53. Umkristallisieranlage für Trinitrotoluol.

Der von der Kristallmasse abgesonderte Alkohol enthält neben unvollständig nitriertem Produkt noch etwa 2 Proz. Trinitrotoluol. Er

wird um etwa $^2/_3$ seines Volumens durch fraktionierte Destillation eingedampft und wiederum abgekühlt. Es scheiden sich dann neue Mengen von etwas unreinerem Trinitrotoluol von etwa 74° Erstarrungspunkt im Betrag von etwa 5 Proz. der Gesamtmenge an Reintrinitrotoluol aus, die auf der Nutsche mit Alkohol gewaschen und getrocknet werden. Aus der nunmehr erhaltenen Mutterlauge wird der ganze Alkohol verdampft. Es hinterbleiben dann mehr oder weniger flüssige, aus

Fig. 54.



Vakuumtrockenanlage.

schwächer nitriertem Toluol und nitrierten Nebenprodukten bestehende Massen [1]), das sogenannte „flüssige Trinitrotoluol“ (s. S. 252).

Das Abtreiben des Alkohols zur Gewinnung der zweiten Trinitrotoluolabscheidung geschieht zweckmäßig zur Vermeidung von Zersetzungserscheinungen unter vermindertem Druck in einer nach demselben System wie die oben beschriebene Umkristallisieranlage gebauten Einrichtung nach Fig. 54:

„Das System besteht aus zwei Kesseln *A* und *B*, von denen jeder etwa 5000 Liter Mutterlauge faßt. Die beiden Kessel sind mit einem Mantel versehen, der sowohl mit Dampf als mit Kühlwasser gespeist

---

1) Vgl. Molinari und Giua, Rend., r. istit. Lombard. science e lett. **46**, Heft 11 (1913).

werden kann. Die Füllung erfolgt durch die mit einem Überdruckventil versehenen Stutzen *c*.

Nachdem der Kessel mit der Mutterlauge gefüllt ist, wird Heizdampf aufgestellt und die Füllung auf $^1/_8$ eingeengt. Der abdestillierende Alkohol wird durch die Leitung *d* nach dem Oberflächenkondensator *D* geleitet, wo er durch Kühlwasser niedergeschlagen wird. Etwa mitgerissene, staubförmige Lösung wird in dem Abscheider *C* zurückgehalten und mittels der Leitung *c* in den Kessel zurückgeführt. Das Alkoholkondensat aus dem Kondensator *D* läuft durch die Leitung *g* in das Montejus *E* und kann von hier zum Alkoholsammelbehälter befördert werden. Die nicht kondensierten Gase werden vom Kondensator durch die Leitung *l* mittels der Luftpumpe *F* abgesaugt und in den Nachkondensator *G* gedrückt. Dieser Kondensator ist besonders durchgebildet und hat sich für die Abscheidung der in den Auspuffgasen der Luftpumpe noch vorhandenen Alkoholdämpfe gut bewährt.

Nachdem der Kesselinhalt auf $^1/_8$ seines ursprünglichen Volumens eingedampft und abgekühlt ist, wird er durch die Hähne *f* in die Vakuumnutsche *N* abgelassen. Durch die Leitung *o* läuft die abgenutschte Mutterlauge II in das Montejus *L*, und zwar unter dem Einfluß der Nutschenluftpumpe *H*. Zu diesem Zweck ist das Ventil *p* geöffnet, dagegen das Ventil *q* geschlossen. Die dabei abgenutschten Gase werden in dem Oberflächenkondensator *J* niedergeschlagen und es sammelt sich der Alkohol unten im Kondensator an. Die nicht kondensierten Gase werden wieder in den Kondensator *G* gedrückt und hier niedergeschlagen. Wenn die zweite Fraktion in der Nutsche von der Mutterlauge möglichst befreit ist, wird mit reinem Alkohol nachgewaschen (gedeckt), und sobald auch dieser Alkohol möglichst abgenutscht ist, wird das Ventil *p* geschlossen und *q* geöffnet, so daß jetzt die Vakuumtrocknung in der Nutsche vor sich gehen kann. Die hierbei freiwerdenden Alkoholdämpfe werden in dem Kondensator *J* niedergeschlagen, wobei die Luftpumpe *H* für die Erzeugung der notwendigen Luftleere sorgt.

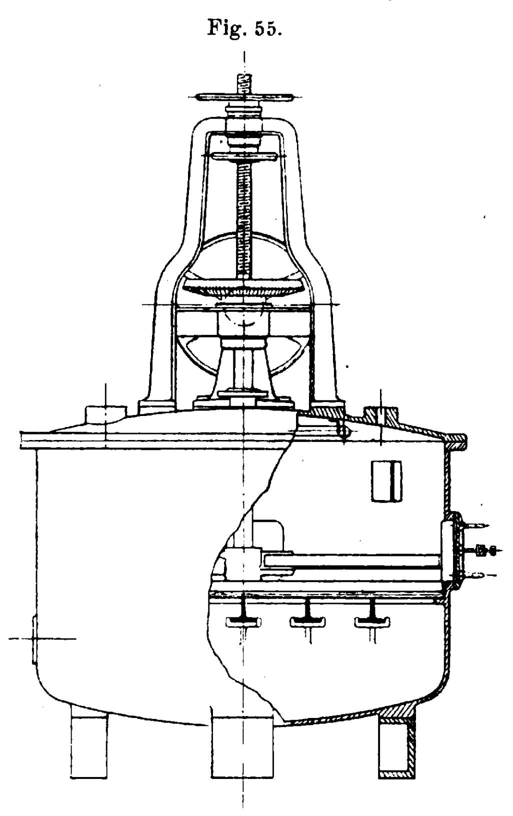
Die Nutsche ist mit einer Warmwasserheizeinrichtung versehen, außerdem ist dafür Sorge getragen, daß eine gewünschte Temperatur nicht überschritten werden kann."

Zu den Abbildungen Fig. 53 und 54 ist zu bemerken, daß sie nur schematische Darstellungen sind. Die Anlage der Apparate in stockwerkartiger Anordnung übereinander ist aus Sicherheitsgründen unzweckmäßig, da dabei leicht eine Brandübertragung erfolgen kann (s. S. 488). Auch die treppenartige Anordnung, wie sie nach der heute üblichen Anschauung verlangt wird und nach der in Wirklichkeit auch die beiden Systeme gebaut sind, bietet noch nicht die volle Gewähr für Betriebssicherheit, es ist vielmehr nötig, sämtliche Apparate möglichst nebeneinander zu ebener Erde anzubringen. Einer Versenkung eines Teiles derselben im Erdboden steht nichts im Wege.

Zur Vermeidung der beim Umkristallisieren aus Alkohol öfters vorgekommenen Brände wendet man vielfach auch andere schwerer flüchtige Lösungsmittel an. Sehr geeignet für diesen Zweck ist das Toluol, weil es, wenn es mit den niedriger nitrierten, leichter löslichen Produkten angereichert ist, als Rohstoff zum Nitrieren benutzt und weil das Trinitrotoluol in gelöster Form zur besseren Entfernung der Säure mit Wasser durchgerührt werden kann. Auch Benzol[1]), Nitrotoluol[2]), Naphtha u. a., sowie konzentrierte Schwefelsäure[3]) hat man zum Umkristallisieren vorgeschlagen und benutzt.

Als Antrieb für die Zentrifugen verwendet man bei leicht entzündlichen Flüssigkeiten aus Sicherheitsgründen neuerdings vielfach den Wasserantrieb und aus dem gleichen Grunde zum Abbremsen der Zentrifugen Wasserbremsen.

Fig. 55.



Nutsche für umkristallisiertes Trinitrotoluol.

T r o c k n e n. Das ausgeschleuderte Produkt kommt schließlich in längliche, mit Schlangenrührer oder spiralförmig angeordneten Schaufeln versehene Kasten, in denen man es unter Durchsaugen von warmer Luft trocknet, die in Regenerierungsanlagen vom Alkoholdampf befreit wird. An Stelle der Kasten oder Mulden mit Schlangen- und Schaufelrührern verwendet man auch im Innern mit Rippen versehene Drehrohre, die auf Rollböcken liegen, so daß Achsen und Lager, die zu einer gefährlichen Reibung Veranlassung geben können, vermieden sind. Die Skizze eines derartigen von P e t r y und H e c k i n g i n D o r t m u n d hergestellten Apparates, der auch für die Ammonsalpetertrocknung verwendet wird,

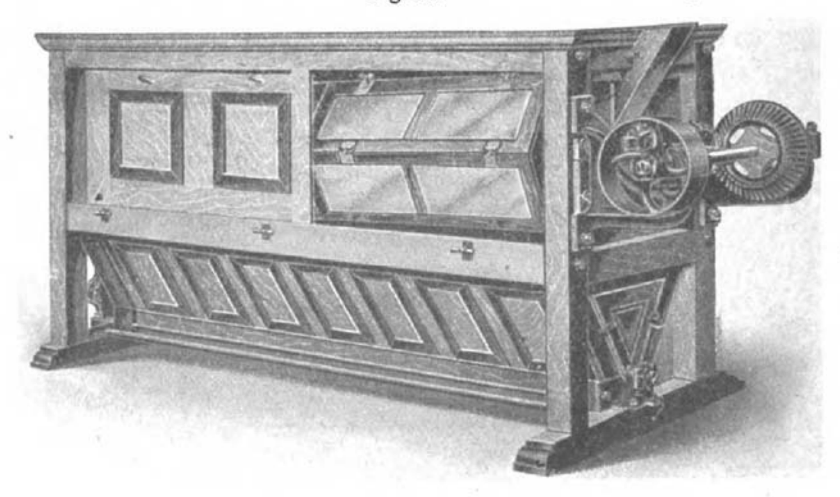
[1]) Vgl. für Großbritannien vor dem Krieg Journ. soc. chem. ind. **38**, 366 R. (1919).

[2]) D. R.-P. Nr. 277 325 (1913).

[3]) V e n d e r, D. R.-P. Nr. 237 738 (1909); Franz. Pat. 405 812 (1909); Brit. Pat. 18 281 (1909).

ist in Fig. 64 und 65 auf S. 324 abgebildet. Neuerdings neigt man jedoch dazu, diese Apparate bei der Trinitrotoluoltrocknung auszuschalten, da sie wegen ihrer Unübersichtlichkeit einer steten strengen Beaufsichtigung und Reinigung bedürfen (die wegen der harten sich im Innern ansetzenden Krusten schwierig durchzuführen ist) und da sie unter Außerachtlassung dieser Vorsichtsmaßnahme zu Bränden und bei empfindlicheren Sprengstoffen (z. B. Hexanitrodiphenylsulfid) zu Explosionen Veranlassung gegeben haben. Auf alle Fälle empfiehlt es sich aber, den Ventilator bei derartigen Apparaten, da er am leichtesten

Fig. 56.



Trommelsieb.

zu Reibung und Entzündung von Trinitrotoluolstaub Veranlassung gibt, am Ende des Systems anzubringen und vor dem Ventilator, also hinter dem Zyklon, einen weiteren Staubsammler in Form eines mit Filtertüchern im Innern bespannten Kastens einzuschalten.

An anderen Stellen trocknet man das fertige Produkt unmittelbar in den in Fig. 55 abgebildeten Nutschen, die zu diesem Zweck geschlossen sind und evakuiert werden oder durch die ein Luftstrom geleitet wird. Während des Trocknens wird das Gut auf dem Siebboden der Nutschen mit rechenartigen Rührern durchgearbeitet.

Die Anordnung der Nutschen in der Umkristallisieranlage zeigt Fig. 53, in der Alkoholwiedergewinnungsanlage Fig. 54.

Mitunter wird das Produkt zur völligen Entfernung der letzten Spuren Alkohol, die den Erstarrungspunkt herabsetzen, in Trockenhäusern auf Hürden nachgetrocknet.

Das getrocknete Gut gelangt mit Hilfe von Elevatoren in Trommelsiebe (Fig. 56), in denen die groben Teile und der Staub abgesiebt werden, und schließlich in das Packhaus.

Ausbeute. Die fabrikmäßige Ausbeute an Trinitrotoluol beträgt je nach der verwendeten Säure und je nach der Reinheit des Produkts 170 bis 175 kg, nämlich 69 Proz. der Theorie, die 246,7 kg auf 100 kg Toluol ist. Auf Dinitrotoluol berechnet, beträgt die Ausbeute nach Häussermann 105 kg.

Produktion. Die Fabrikation des Trinitrotoluols hat sich im Laufe der letzten Jahre derart gesteigert, daß vor dem Kriege in Deutschland jährlich etwa 4,5 Mill. Kilogramm hergestellt wurden. Es belief sich die deutsche Produktion

im Jahre 1905	auf	118000 kg
1910	„	1277000 „
1912	„	2530000 „
1913	„	4530000 „

Während des Weltkrieges steigerte sie sich beträchtlich, und zwar

im Jahre 1914	auf	7330000 kg
1915	„	34700000 „
1916	„	64800000 „
1917	„	71950000 „
1918	„	49500000 „

Daneben wurde noch gewonnen an Dinitrotoluol für Bergwerkssprengstoffe

im Jahre 1905	48000 kg
1910	288000 „
1912	740500 „
1913	881000 „
1914	321000 „

Die englische Produktion soll dagegen betragen haben

im Jahre 1916/17[1]) . . . . . 21500000 kg und
am Ende des Jahres 1918[2]) . . 60000000 kg.

Nach anderen Angaben[3]) betrug die Produktion bis zu 1000 t in der Woche, von denen 500 t umkristallisiert wurden.

---

1) Chem. trade journ. vom 7. Juli 1917, p. 5—6.
2) Pope, Journ. chem. soc. **115**, 397 (1919).
3) Journ. soc. chem. ind. **38**, 367 R. (1919).

Eigenschaften [1]).

Das Trinitrotoluol bildet fast rein weiße, feine rhombische Kristalle [2]). Aus Alkohol umkristallisiert, ist es schwach gelblich bis bräunlich gefärbt. Es schmilzt nach Untersuchungen des Verfassers in reinstem Zustand bei 81 bis 81,5° (s. S. 165) und erstarrt bei 80,66° [3]). Comey [4]), sowie Molinari und Quartieri [5]) geben den Schmelzpunkt zu 80,6° an. Nach Rintoul [6]) liegt er bei 80,80 bis 80,85° [7]).

Löslichkeit. Das Trinitrotoluol ist in Wasser so gut wie unlöslich. Nach Häussermann löst es sich

bei 15° in 100 Tln. Wasser zu 0,02 Tln.
„ 100° „ 100 „ „ „ 0,15 „

In den organischen Lösungsmitteln löst es sich ähnlich wie Pikrinsäure; es löst sich jedoch schwerer als diese

in Alkohol: bei 15° in 100 Tln. zu 1,2 Tln.
„ 22° „ 100 „ „ 1,6 „ [8])
„ 58° „ 100 „ „ 10,0 „ [8])
„ 80° „ 100 „ „ 22,1 „

und leichter

in Benzol: „ 15° „ 100 „ „ 35,15 „
„ 30° „ 100 „ „ 46 „
„ 80° unbeschränkt.

Noch leichter löst es sich

in Aceton: bei 15° in 100 Tln. zu 70 Tln.
„ 30° „ 100 „ „ 100 „ .

Schwer löslich ist es

in Äther: bei 15° in 100 Tln. zu etwa 1 Tl.;

ebenso in Ligroin, Petroläther, Benzin und besonders

in Schwefelkohlenstoff: bei 15° in 100 Tln. zu 0,4 Tln.
„ 46° „ 100 „ „ 2,7 „ .

In konzentrierten Säuren löst es sich wie Pikrinsäure.

---

1) Über chemische Eigenschaften vgl. Wilbrand, Lieb. Ann. **128**, 178 (1863); Biehringer in „Fehlings Handwörterbuch“ **7**, 1185 (1905); Will, Knöffler und Beetz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **47**, 704 (1914). Über einige Eigenschaften mit Bezug auf die Sprengwirkung vgl. auch Dautriche, Mém. poudr. salp. **16**, 27 (1911/12).

2) Friedländer, Jahresber. ü. Fortschr. d. Chem. **32**, 395 (1879); Artini, Arti r. accad. Linc. Roma [5] **24**, II, 274 (1915).

3) Vgl. auch Häussermann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 662.

4) Journ. ind. eng. chem. **2**, 103 (1910) u. Chem. news **101**, 277 (1910).

5) Molinari und Quartieri, „Notices etc.“, p. 170.

6) Journ. soc. chem. ind. **34**, 60 (1915).

7) Vgl. auch Giua, Gazz. chim. ital. **46**, II, 272 (1916).

8) Molinari u. Quartieri, „Notices etc.“, p. 166.

Chemisches Verhalten. Wie die Pikrinsäure und die anderen Nitroverbindungen (Trinitrobenzol usw.) bildet das Trinitrotoluol mit Anilin, aromatischen Kohlenwasserstoffen usw. (Naphthalin u. a.) Additionsprodukte [1]), die auch als Sprengstoffe vorgeschlagen worden sind [2]).

Der Hauptvorzug in chemischer Hinsicht gegenüber der Pikrinsäure ist seine Neutralität, so daß es mit Metallen keine Salze bildet und daher ohne schützenden Überzug in Geschossen usw. verwendet werden kann.

Ein anderer Vorzug ist der niedrige Schmelzpunkt, der es erlaubt, das Schmelzen im Dampfbad bei Atmosphärendruck vorzunehmen.

Im Licht nimmt es eine rotbraune Farbe an. Bei längerer Einwirkung des Sonnenlichtes geht der Erstarrungspunkt, wie Verfasser [3]) feststellen konnte, zurück (in 14 Tagen von 80,0° auf 79,5°), es tritt somit eine ganz geringe Zersetzung ein, die jedoch wegen des Schutzes, den die gebildete rotbraune Schicht gegen das weitere Eindringen des Lichtes bietet, nur äußerst langsam fortschreitet. Oddo [4]) gibt an, daß das Trinitrotoluol beim Lagern im Licht eine sauere Reaktion annimmt und auf Alkohol oxydierend einwirkt.

Durch mäßig konzentrierte Alkalien [5]) wird es namentlich beim Erwärmen zersetzt. Es färbt sich dabei erst rot, dann um so schneller schmutzig braun, je konzentrierter die Lösungen sind [6]). Bei höheren Temperaturen (160° und darüber) wird nach A. Dupré [7]) durch Ätzkali und starke Lösungen von diesem Entzündung und Explosion hervorgerufen. Wässeriges Ammoniak und konzentrierte Schwefelsäure sind auch in der Nähe des Entzündungspunktes ohne Einwirkung, dagegen zersetzt es sich durch starkes Erhitzen mit Nitriersäure leichter als Pikrinsäure unter Bildung von Trinitrobenzoesäure [8]), Tetranitromethan [9]) (S. 230 u. 260) usw.

Verhalten gegen Wärme. Beim Erhitzen im Reagenzglas [10]) auf höhere Temperaturen zeigt es bei 150° innerhalb von vier Stunden

---

[1]) Vgl. Hepp, Lieb. Ann. **215**, 365, 378 (1882); Giua, Gazz. chim. ital. **46**, II, 272 (1916).

[2]) Vgl. Chandelon, D. R.-P. Nr. 46425 (1888) (für Pikrinsäure); Bichel, D. R.-P. Nr. 181574 (1906) (für Trinitrotoluol).

[3]) Kast, Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **12**, 17 (1907); vgl. auch Molinari u. Quartieri, „Notices etc.“, p. 167.

[4]) Ann. chim. appl. **11**, 186 (1919).

[5]) Vgl. auch Copisaro, Chem. news **112**, 283 (1915); Ryan u. O'Riordan, Proc. roy. Irish. acad. **34**, B., 175 (1919). (Einwirkung von Alkalien, Aminen, Aldehyden, Kohlenwasserstoffen auf α-, β-, γ-Trinitrotoluol.)

[6]) Über die entstehenden Produkte vgl. Will, Knöffler u. Beetz, a. a. O., S. 712 und die dort angegebene Literatur.

[7]) Ann. rep. insp. expl. **28**, 26 (1903); Copisarow, a. a. O.

[8]) Vgl. Giua, Atti r. acad. Linc. Roma [5] **23**, II, 484 (1914); Gazz. chim. ital. **45**, I, 345 u. 352 (1915); Langenscheidt, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 23 (1915).

[9]) Vgl. Will, Knöffler u. Beetz, Ber. d. Chem. Ges. **47**, 707 (1914).

[10]) Vgl. Kast, Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **14**, 18 (1909); vgl. auch besonders Verola, Mém. poudr. salp. **16**, 40 (1911/12).

noch keine Zersetzungserscheinungen (Gasentwickelung, Erniedrigung des Erstarrungspunktes), erst bei sehr langem Erhitzen, oder bei 160° übersteigenden Temperaturen macht sich eine schwache, mit wachsender Temperatur mehr und mehr zunehmende Gasentwickelung bemerkbar. Bei längerem (halbstündigem) Erhitzen auf 240° tritt Entzündung ein. Die Zersetzungsreaktion wird jedoch erst bei 270° merklich exothermisch. Der eigentliche Entflammungspunkt, bei dem das Trinitrotoluol lebhaft ohne Verpuffungserscheinungen abbrennt, liegt bei 295 bis 300°. Das Trinitrotoluol ist also im ganzen etwas empfindlicher gegen Wärmeeinwirkungen als Pikrinsäure. Durch Zusatz leicht entzündlicher Stoffe [roter Phosphor, Schwefel, Anilinschwarz [1])] wird die Entzündungstemperatur teilweise um über 100° erniedrigt.

Durch Flamme läßt es sich noch schwieriger als Pikrinsäure entzünden, auch brennt es viel ruhiger als diese ab. Explosionen beim Abbrennen selbst sehr großer Mengen (mehrere 10000 kg) sind, wenn dies unter den S. 241 angegebenen Bedingungen geschieht, nur ganz vereinzelt vorgekommen [2]).

Physikalische und sprengtechnische Eigenschaften. Das spezifische Gewicht des kristallinischen Trinitrotoluols ist 1,663, des geschmolzenen bei 82° 1,467. Das kubische Gewicht des losen Kristallpulvers ist etwa 0,9, dasjenige gepreßter Körper je nach der Stärke des Preßdrucks (1450 bis 4350 kg/qcm) 1,54 bis 1,62 [3]). Das kubische Gewicht der gegossenen Masse ist bei ruhiger Abkühlung etwa 1,57; bei starker Abkühlung unter Umrühren erreicht man je nach der Reinheit ein solches von 1,59 bis 1,61, ebenso durch Zusätze geringer Mengen anderer Nitrokörper (s. S. 241).

Das Trinitrotoluol ist gegen Schlag wesentlich unempfindlicher als Pikrinsäure (s. Tab. I, S. 22). Durch Zusätze wird die Empfindlichkeit in ähnlicher Weise wie bei dieser beeinflußt.

Die Detonationsfähigkeit gegenüber Sprengkapseln ist gleichfalls geringer als bei Pikrinsäure. So ist zur Detonation von pulverförmigem Trinitrotoluol eine Sprengkapsel von 0,8 bis 1,0 g Ladung erforderlich. Bei 1500 kg Preßdruck (1,52 bis 1,54 kub. Gew.) ist eine solche von 2 g nötig, bei 3000 kg Preßdruck (1,58 bis 1,60) detoniert es mit einer 2 g-Sprengkapsel nicht mehr regelmäßig, während das gegossene selbst mit 3 g-Sprengkapseln nicht zur Detonation zu bringen ist. Die Detonation gelingt in diesem Fall nur durch Zwischenschalten eines gepreßten Körpers.

Das gepreßte Trinitrotoluol nimmt weniger leicht Wasser auf als Pikrinsäure, die Detonationsfähigkeit wird demnach unter Wasser auch

---

[1]) Vgl. A. Dupré, a. a. O.

[2]) Über Explosion geringerer Mengen vgl. Ber. d. techn. Aufsichtsbeamten f. 1911, nach Chem. Ind. (1912); Jahresber. d. Gewerberäte, 1912, S. 242.

[3]) Kast, Jahresber. d. Mil.-Ver.-Amts **12**, 24 (1907); vgl. auch Dautriche, Mém. poudr. salp. **16**, 28 (1911/12).

weniger leicht beeinflußt. Dagegen geschieht dies durch Zusätze in höherem Grade. So ist nach Zusatz von 1 Proz. Vaselin bei einem Preßdruck von 1500 kg bereits eine Sprengkapsel von über 2 g erforderlich, während Pikrinsäure unter denselben Umständen einen Zusatz von 5 Proz. Vaselin verträgt.

Anwendung. Das Trinitrotoluol dient heute in vielen Ländern als Ladung für Granaten, Seeminen, Torpedos [1]) usw., sowie als Sprengmunition für Pioniere. Es wird in Deutschland mit „Füllpulver 02" (Fp 02) bezeichnet. In England [2]) war der Sprengstoff vor dem Kriege für Geschoßladungen noch nicht eingeführt. In den Vereinigten Staaten, wo er mit „TNT" bezeichnet wird, soll die Einführung für Minen und Torpedos beabsichtigt gewesen sein [3]). Auch in Frankreich [4]) war er 1914 noch wenig in Benutzung; er führt dort den Namen „Tolite". Dagegen wird er in Rußland, Italien [„Tritolo" seit 1907] [5]), Spanien [6]) („Trilit" und „Tolita") schon seit einigen Jahren gebraucht. Die von deutschen Fabriken gewählten Handelsbezeichnungen sind „Trotyl", „Tutol", „Trinol".

Für die sogenannten „Brisanzschrapnells", Geschosse, die teils als Granate, teils als Schrapnell wirken können, war die Einführung eines neutralen Sprengstoffs eine Notwendigkeit, da nur mit einem solchen die Möglichkeit einer Einlagerung der Bleikugeln in die Sprengstoffmasse gegeben war. Es ist auch das Trinitrotoluol zuerst in Deutschland für derartige Geschosse zur Einführung gelangt.

Im Kriege wurde es von allen Staaten in großem Umfang, sowohl in unkristallisiertem als in rohem Zustand benutzt.

Die Ladungen [7]), deren Anordnung dieselbe wie bei Pikrinsäure ist [8]), werden teils gepreßt, teils gegossen verwendet, wobei man den Sprengstoff entweder direkt in die Geschosse oder aber in Pappbüchsen einfüllt, die erst kurz vor dem Gebrauch in die Geschosse eingesetzt werden. Dabei ist man zum Ausgleich der geringen Sprengwirkung, die dem Trinitrotoluol gegenüber der Pikrinsäure eigen ist, von Anfang an bestrebt gewesen, ein möglichst hohes kubisches Gewicht zu erzielen. Dies erreicht man bei gepreßten Körpern durch

---

[1]) Für Brasilien vgl. Hofman Filho, Revista marit. brasileira (1912) Dezember; Journ. U. S. art. **40**, II, 98 (1913).

[2]) Journ. soc. chem. ind. **38**, 366 R. (1919). Über die fabrikmäßige Herstellung von Sprengladungen in England vgl. Arms a. explos. **22**, 68 (1914).

[3]) Vgl. Earle, Proc. U. S. nav. inst., 1914, p. 1056.

[4]) Mitt. a. d. Geb. d. Seewes. **36**, 543 (1908); Courtois-Suffit, Mém. poudr. salp. **16**, 99 u. 111 (1911/12); Peloux, Rev. d'art. **83**, 6 (1913).

[5]) Kriegstechn. Zeitschr. **15**, 425 (1912) aus Rev. milit. suisse; Molinari u. Quartieri, „Notices etc.", p. 159, 249.

[6]) Vgl. Aranaz, Mem. de artill., Februar u. April (1908); p. 468 (1912).

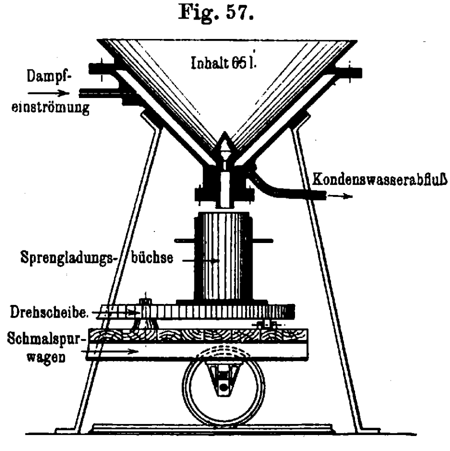
[7]) Für Italien vgl. Molinari u. Quartieri, „Notices etc.", p. 277.

[8]) Vgl. Hofman Filho, a. a. O., S. 105.

sehr hohen Preßdruck (bis 3000 kg/qcm), bei gegossenen durch Störung der Kristallisation während des Erstarrens. Diese Störung kann durch Gießen bei möglichst niederer Temperatur, durch Rühren während des Erstarrens, durch schnelles Abkühlen und durch Zusatz anderer Nitrokörper, die den Erstarrungspunkt erniedrigen, erreicht werden. Das mit Hilfe dieser Verfahren erreichbare maximale kubische Durchschnittsgewicht größerer Massen beträgt 1,59 bis 1,60. Andere Verfahren, die, soweit sie Erfolg haben, auf dieselben Ursachen zurückzuführen sind, beruhen auf der Anwendung eines mechanischen [1]) oder Luftdrucks [2]), von heizbaren Gießtrichtern [3]) usw. [4]).

Zum Schmelzen des Trinitrotoluols verwendet man doppelwandige mit Dampf geheizte trichterförmige Schmelzkessel (s. Fig. 57), die von oben mit dem kristallinischen Material beschickt werden und an deren tiefster Stelle die geschmolzene Masse durch ein offenes Rohr abfließen kann [5]).

Fig. 57.



Schmelzkessel für Trinitrotoluol.

Der flüssige Sprengstoff zieht sich beim Erstarren stark zusammen und bildet dabei an seiner Oberfläche eine trichterförmige Vertiefung, die nachträglich ausgefüllt werden muß, wobei man jedoch nicht immer die Gewähr hat, daß die Hohlräume auch wirklich beseitigt werden. Dies kann aber geschehen, wenn man die Ladungen, wie dies vom Verfasser zuerst angewendet und vorgeschlagen worden ist [6]), mit einem sogenannten verlorenen Kopf gießt, den man nach der Erstarrung durch Absägen entfernt.

Außer durch Gießen und Pressen, welche Verfahren auch kombiniert [7]), angewendet werden, ist man bestrebt gewesen, durch besondere Anordnung des Sprengstoffs die Wirkung zu erhöhen. Hierher gehört

---

[1]) D. R.-P. Nr. 244034 (1911); Brit. Pat. 24900 (1911); Amer. Pat. 1074263 (1913).

[2]) Bichel, D. R.-P. Nr. 185957 u. 185958 (1906); 227635 (1910); Franz. Pat. 369371 (1906).

[3]) D. R.-P. Nr. 243981 (1910); Brit. Pat. 262 (1911) u. 19565 (1914).

[4]) Vgl. auch D. R.-P. Nr. 244034 (1911) (Heizmantel am verlorenen Kopf); D. R.-P. Nr. 255026 (1911) (Gießen über einen vorher hergestellten kalten Körper); D. R.-P. Nr. 279526 (1913) (Verdichten durch Zentrifugalkraft).

[5]) Vgl. auch D. R.-P. Nr. 249978 (1911).

[6]) Jahresb. d. Mil.-Vers.-Amts 6, 14 (1899); vgl. auch D. R.-P. Nr. 212169 (1909).

[7]) D. R.-P. Nr. 250122 (1910).

das Verfahren von Bichel[1]), Herstellung von Sprengstoffkörpern mit Kugelgelenken zur Füllung biegsamer Schläuche und besonders dasjenige der Westfälisch-Anhaltischen Sprengstoff A.-G.[2]), Herstellung von Sprengkörpern mit ausgespartem Hohlraum am Boden. Man erreicht mit den letztgenannten Körpern in manchen Fällen eine starke örtliche Wirkung, weil die in der Mitte des Hohlraumes sich zusammendrängenden Detonationsgase und die daraus resultierende Stichflamme eine bohrende Wirkung auf die Unterlage ausüben. Die Gesamtwirkung auf die Unterlage wird aber durch den Hohlraum vermindert.

Zum Schutz der Sprengladungen gegen Beschädigungen hat man außer den mehrfach genannten Pappbüchsen in Deutschland bei großen Kalibern Hüllen von Leinwand angewendet. An Stelle dieser hat man auch Einhüllen in Trikotgewebe[3]) oder Verkupferung[4]) vorgeschlagen.

Eine andere Anwendungsart des umkristallisierten Trinitrotoluols ist diejenige zum Füllen von Sprengkapseln, detonierenden Zündschnüren (s. S. 442 u. 457) und zur Herstellung von Detonatoren (Zündladungs-, Übertragungs-, Initialkörpern). Für letzteren Zweck wird es in zylindrische Körper gepreßt oder, wie in England, in paraffinierte Seidenbeutel von länglicher Form lose eingefüllt.

Die deutsche Sprengmunition 02 bestand gleichfalls aus Trinitrotoluol. Ihre äußere Beschaffenheit glich derjenigen der Sprengmunition 88 (s. S. 243).

Auch beim Trinitrotoluol hat man versucht, die Nachteile (geringe Dichte und Sprengwirkung gegenüber Pikrinsäure) durch verschiedene Zusätze auszugleichen. Dieser Gedanke lag um so näher, als man wegen der neutralen Natur des Sprengstoffs, nicht wie bei der Pikrinsäure in der Anwendung dieser Mittel beschränkt ist. Aus diesem Grunde hat man Nitrate, wie Kalium-, Ammonium-[5]) und insbesondere das spezifisch schwere Bleinitrat (s. S. 274 ff.) als Zusatz vorgeschlagen und verwendet. Auch hat man knetbare Stoffe zugesetzt, um den Sprengstoff in eine plastische, leichter verdichtbare Form überzuführen.

Gleichfalls wegen seiner neutralen Eigenschaften und wegen seiner Sprengkraft verwendet man das Trinitrotoluol heute mehr und mehr als Zusatz zu Bergwerks-, namentlich zu den Ammonsalpetersprengmitteln (s. diese). Auch als Zusatz zu rauchlosen Pulvern, namentlich Jagdpulvern (Plastomenit u. ä., s. S. 182), wird es gebraucht.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 247447 (1911).

[2]) D. R.-P. Nr. 249630 (1910); vgl. jedoch vorher v. Förster, „Versuche mit komprimierter Schießbaumwolle", Berlin 1883, S. 5 ff.

[3]) Bichel, D. R.-P. Nr. 181471 (1905).

[4]) Bichel, Brit. Pat. 6956 (1911).

[5]) Vgl. Häussermann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 510.

Trinitroanisol, $C_6H_2(OCH_3)(NO_2)_3$.

Ein dem Trinitrotoluol ganz ähnlicher Sprengstoff [1]) ist das Trinitroanisol, der Methyläther des Trinitrophenols [2]). Seine Handelsbezeichnung ist „Nitrolit“ oder „Trinol“. Es wird aus Dinitrochlorbenzol durch Behandeln mit Methylalkohol und Alkali [3]) und Weiternitrieren des so erhaltenen Dinitroanisols gewonnen. Die Nitrierung geht glatt mit geringem Salpetersäureverlust (s. Tab. XI) von statten.

Das Trinitroanisol bildet blaßgelbe Kristalle, die bei 67 bis 69° schmelzen und bei 66,8° erstarren. Es ist als solches in Wasser sehr schwer löslich, wird aber, namentlich bei Gegenwart von Alkali leicht in Methylalkohol und Pikrinsäure gespalten [4]). Diese Hydrolyse tritt zum Teil schon unter der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit bei Gegenwart von Metallen ein. Es bildet somit Pikrate. Dadurch und durch seine starke Giftwirkung auf die Haut unterscheidet es sich nachteilig vom Trinitrotoluol, dem es in der Dichte, Unempfindlichkeit und Sprengwirkung sehr nahe kommt. Seiner praktischen Verwendung stehen außer der unangenehmen Einwirkung auf die Haut die Nachteile im Wege, daß es in gegossenem Zustande nicht sehr fest, sondern etwas bröcklig ist und daß der Schmelzpunkt so niedrig ist, daß schon geringe Verunreinigungen durch andere Nitrokörper bei Sommertemperatur Veranlassung zu flüssigen Ausseigerungen geben. Auch ist es etwas schwerer detonierbar als Trinitrotoluol.

Auch das vierfach nitrierte Anisol, das Tetranitroanisol, ist in Form von zwei Isomeren dargestellt und als Sprengstoff vorgeschlagen worden [5]).

Trinitroxylole, $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$.

Auch das Xylol, der nächst höhere homologe Kohlenwasserstoff des Toluols, $C_6H_4(CH_3)_2$, das in Form von drei isomeren, am meisten in derjenigen der Metaverbindung aus dem Steinkohlenteer gewonnen wird, liefert eine Reihe von Mono-, Di- und Trinitroverbindungen, die aber noch wenig in reinem Zustande dargestellt und untersucht worden sind. Wegen der Anwesenheit der zweiten CH_3-Gruppe sind die sprengtechnischen Eigenschaften gegenüber den Nitrotoluolen abgeschwächt. Ein vom Verfasser untersuchtes technisches Trinitroxylol,

---

[1]) Vgl. Maxim, Amer. Pat. 951 445 (1904) u. 974 900 (1905) für Schießmittel; du Pont, Amer. Pat. 976 211 (1910) für Sprengmittel.

[2]) Broadbent u. Sparre, VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., New York **4**, 18 (1912). Über isomere Trinitroanisole vgl. Vermeulen, K. akad. wetensch. wisk. en natk. afd. **20**, 807 (1912); Rec. trav. chim. Pays-Bas **31**, 101 (1912).

[3]) Holleman u. Wilhelmy, Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**, 432 (1902).

[4]) Salkowski, Lieb. Ann. **174**, 259 (1874); Masland u. Sparre, VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., New York **4**, 77 (1912).

[5]) D. R.-P. Nr. 288 655 (1914) u. 289 446 (1914).

$[C_6H.(CH_3)_2(NO_2)_3]$, glich in der Wirkung und der Detonierbarkeit etwa dem Dinitrobenzol.

Schweizer[1]) erhielt beim Nitrieren von technischem Xylol ein Trinitroxylol, das einen Schmelzpunkt von 160 bis 177° besaß. Vgl. auch S. 281.

Tetranitromethylanilin, $C_6H_2.N.CH_3.(NO_2)_4$.

Ein Sprengstoff, der die Pikrinsäure und das Trinitrobenzol an Sprengkraft übertrifft und verhältnismäßig leicht darstellbar ist, ist das von Romburgh[2]) zuerst hergestellte Tetranitromethylanilin, richtiger Trinitromethylnitramin, $C_6H_2.N.CH_3(NO_2).(NO_2)_3$ (1.2.4.6). Es wurde zuerst von der preußischen Heeresverwaltung auf Anregung von Lenze[3]) auf seine sprengtechnischen Eigenschaften untersucht. Nach diesen Untersuchungen eignet es sich wegen seiner Empfindlichkeit nicht als Granatladung. Es wird daher auch nur in beschränktem Umfang, für Detonatoren, Sprengkapseln, detonierende Zündschnüre u. ä. (s. S. 442) verwendet und ist wegen seiner großen Brisanz und chemischen Neutralität für diese Zwecke besonders geeignet und der Pikrinsäure vorzuziehen (s. S. 243). In Spanien, wo es, ebenso wie in einigen anderen Ländern (z. B. Rußland), für solche Zwecke eingeführt ist, wird es „Tetralita“ genannt, die deutsche Handelsbezeichnung ist „Tetryl“.

Fabrikation[4]). Das Tetryl kann auf einfache Weise durch Lösen von Methyl- und Dimethylanilin in konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlen und langsames Eintragen der Lösung in Salpetersäure in geschlossenen einfachen Nitrierapparaten erhalten werden. Man nimmt auf 1 Tl. Dimethylanilin 7 bis 10 Tle. konzentrierte (98 proz.) Schwefelsäure und 4,5 bis 5 Tle. Salpetersäure (1,48). Da die Reaktion sehr heftig ist, muß die Temperatur im Anfang auf 30 bis 40° gehalten, kann aber gegen Ende auf 55° gesteigert werden. Wegen der Zersetzungsgefahr können nur kleine Chargen (25 bis höchstens 100 kg) auf einmal nitriert werden. Es dauert auf diese Weise die Nitrierung von 100 kg etwa 8 bis 9 Stunden. Die Ausbeute beträgt auf 100 kg Rohstoff etwa 210 kg (Theorie = 237 kg).

Das nitrierte Produkt wird auf Nutschen abgesaugt oder auf Zentrifugen abgeschleudert, mit Wasser ausgewaschen und entweder in

---

[1]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengstoffe **14**, 24 (1919).

[2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **2**, 108 (1883).

[3]) Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **2**, 6 (1895); **3**, 54 (1896); **4**, 10 (1897); Lenze u. Kast, ebenda **6**, 21 (1899) (Schlagempfindlichkeit). Vgl. auch Stettbacher, Schweiz. Zeitschr. f. Art.- u. Gen. **53**, 57 (1917).

[4]) Kast, Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **11**, 35 (1906); Vasquez, Mem. de artill. (1910) September; Langenscheidt, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 445 (1912) (ausführlicher Fabrikationsgang, Betriebskontrolle); van Duin, Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 111 (1917).

Rührapparaten mit heißem Wasser säurefrei „stabilisiert“ oder aus Benzol umkristallisiert.

Eigenschaften. Das Tetranitromethylanilin bildet in reinstem Zustande weiße Kristalle, die bei 131,5°, jedoch nicht ohne schwache Zersetzung, schmelzen und bei 128,3° erstarren.

Es ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform, leichter löslich in Benzol. Es ist von neutraler Reaktion und verhält sich auch gegen Metalle neutral. Durch Kochen mit Soda und kaustischen Alkalien wird es unter Bildung von Pikrinsäure zersetzt.

Beim Erhitzen im Reagenzglase tritt schon in der Nähe von 130°, und zwar um so eher Gasentwickelung und schwache Gelbfärbung ein, je unreiner das Produkt ist. Bei 145 bis 150° ist die Gasentwickelung schon verhältnismäßig stark und führt bei längerem Erhitzen zur Selbstentzündung, die bei stetig fortschreitender Erhitzung bei 185 bis 195° regelmäßig eintritt. Durch brennende Bickfordsche Zündschnur wird es, jedoch nicht regelmäßig, entzündet. Es läßt sich wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht schmelzen.

Durch Zusammenpressen [1]) erreicht man ein kubisches Gewicht von 1,68. Es ist in diesem Zustande noch mit 0,54 g-Sprengkapseln detonierbar und somit wesentlich empfindlicher als Pikrinsäure und besonders Trinitrotoluol, was auch in der Empfindlichkeit unter dem Fallhammer (s. Tab. I, S. 22) zum Ausdruck kommt [2]).

Nach Giua [3]) soll das Tetryl in Mischung mit Trinitrotoluol als gießbarer Sprengstoff verwendet werden können. Nach dem von ihm aufgestellten Diagramm hat das eutektische Gemisch einen verhältnismäßig niedrigen, die Verwendbarkeit beeinträchtigenden Erstarrungspunkt.

Tetranitroanilin, $C_6H.NH_2.(NO_2)_4$.

Dem Tetranitromethylanilin in seinen Eigenschaften und seiner Sprengkraft ganz ähnlich ist das von Flürscheim [4]) aufgefundene und als Sprengstoff vorgeschlagene [5]) Tetranitroanilin, $C_6H.NH_2(NO_2)_4$ (1.2.3.4.6). Es kann durch partielle Reduktion des gewöhnlichen Dinitro-

[1]) Vgl. über Preßbarkeit Stettbacher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 6 (1919).

[2]) Über Vergleichsversuche vgl. Taylor u. Cope, Bur. of mines, Techn. pap. **145** (1916); Chem. news **114**, 203 ff. (1916); Journ. soc. chem. ind. **35**, 1181 (1916).

[3]) Il monitore tecnico 1915, Febr., nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 111 (1915).

[4]) VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., New York **4**, 31 (1912); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. 8, 185 (1913); Flürscheim u. Simon, Proc. chem. soc. **26**, 81 (1910).

[5]) D. R.-P. Nr. 241697 (1910); Brit. Pat. 3907, 4700, 5338, 10433 (1910); Amer. Pat. 1045012 (1912).

benzols mit Alkalibisulfitlösung und Nitrieren des erhaltenen Nitranilins[1]) mit Mischsäure bei 70 bis 80°, besser nach van Duin[2]) durch unmittelbare Nitrierung von Anilin mit Mischsäure unter Zusatz von Kalisalpeter gewonnen werden. Die Ausbeute aus 100 kg m-Nitranilin beträgt 130 bis 140 kg (Theorie = 204 kg).

Das Tetranitroanilin ist ein gelbes kristallinisches Pulver, das bei 210 bis 212° unter Zersetzung schmilzt. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, Chloroform, Äthyläther, mehr in Eisessig, Xylol (etwa 4 Tle. beim Siedepunkt), o-Nitrotoluol (etwa 33 Tle. bei 140°), Aceton (17 Tle. beim Siedepunkt), Nitroxylol (33 Tle. bei 150°).

Beim Kochen mit Wasser geht es in Trinitroamidophenol, mit Äthylalkohol in Trinitroamidophenetol, mit Methylalkohol in Trinitroamidoanisol über.

Nach Flürscheim ist das Tetranitroanilin ein chemisch vollkommen beständiger Körper; der Verfasser konnte jedoch auch durch mehrmaliges Umkristallisieren ein Produkt, das den Abeltest aushielt, nicht erhalten. Auch tritt bereits bei längerem Erhitzen auf 75° ein fortschreitender, von der Abspaltung der vierten Nitrogruppe herrührender Gewichtsverlust ein.

Nach Flürscheim entspricht die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 120° etwa derjenigen des Tetranitromethylanilins.

Im Reagenzglas bei steigender Temperatur erhitzt, explodiert es mit starkem Knall bei 231 bis 233° (nach Flürscheim 222°).

Das spezifische Gewicht beträgt 1,867. Durch Zusammenpressen läßt sich ein kubisches Gewicht von 1,68 wie beim Tetranitromethylanilin erreichen. Ebenso gleicht nach Versuchen des Verfassers der Sprengstoff in der Empfindlichkeit gegen Schlag, in der Detonationsempfindlichkeit, in der Sprengwirkung und im Verhalten gegen Bickfordsche Zündschnur fast vollständig dem Tetranitromethylanilin.

Das Tetranitroanilin besitzt danach keine besonderen Vorzüge vor dem Tetranitromethylanilin, dagegen wird es von chemischen Agenzien leichter angegriffen, auch ist seine Herstellung teurer.

Hexanitrodiphenylamin[3]), $[C_6H_2(NO_2)_3]_2:NH$.

Ein weiterer der Pikrinsäure in Wirkung und Eigenschaften ähnlicher Sprengstoff ist das Hexanitrodiphenylamin, $[C_6H_2(NO_2)_3]_2.NH$ (2.4.6, 2'.4'.6').

[1]) D. R.-P. Nr. 243079 (1910); Brit. Pat. 3224, 4701, 9477, 11478 (1910).

[2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **37**, 111 (1917).

[3]) Über Bildungsweise und chemische Eigenschaften vgl. Austen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1248 (1874); Gnehm, ebenda S. 1399 u. **9**, 1245 (1876) (Giftigkeit); Mertens, ebenda **11**, 843 (1878); über Sprengtechnisches, Stettbacher, Schweiz. Zeitschr. f. Art. u. Gen. **53**, 19 (1917); über die Patentliteratur vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 233 (1917); über Herstellung, Stettbacher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 89 (1919).

Fabrikation. Die Herstellung des „Hexamins", wie es abgekürzt genannt wird, bietet keine Schwierigkeiten. Sie wird entweder[1]) aus dem Diphenylamin in ähnlicher Weise wie die des Tetranitromethylanilins unter Verwendung von 98proz. Schwefelsäure und von Salpetersäure mit 1,50 spez. Gew., oder besser durch Anwendung des Verfahrens der Chemischen Fabrik Griesheim[2]) vorgenommen. Beim ersten Verfahren erhält man aus 100 Tln. Diphenylamin 170 Tle. Nitroprodukt; das zweite besteht in der Nitrierung des durch Kondensation von Dinitrochlorbenzol mit Anilin erhaltenen unsymmetrischen Dinitrodiphenylamins in zwei Stufen durch Eintragen des Rohstoffs in reine Salpetersäure, zuerst in tönernen, dann in emaillierten gußeisernen Gefäßen bei 80 bis 90°. Diese Art der Nitrierung ohne Anwendung von Schwefelsäure ist auch deshalb vorteilhaft, weil sich das Rohprodukt nur sehr schwer umkristallisieren und die durch die Mischsäure gebildeten schmierigen Zersetzungsprodukte sowie die Schwefelsäure sich sehr schwer vollständig entfernen lassen.

Für die erste Stufe, das symmetrische Tetranitrodiphenylamin, nimmt man 36 gräd. (spez. Gew. 1,34), für die zweite Stufe 48 gräd. (spez. Gew. 1,50) Salpetersäure. Das Rohprodukt wird auf Nutschen abgesaugt und zur Entfernung schmieriger Bestandteile zuerst mit starker, dann verdünnter Salpetersäure sowie mit Wasser in Waschbottichen ausgewaschen und getrocknet.

Eigenschaften. Das Hexanitrodiphenylamin ist nur sehr schwer salpetersäurefrei zu erhalten. Es stellt ein gelbes, pulverförmiges, mitunter fein kristallinisches Pulver dar, das in Wasser fast unlöslich und in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Auch in konzentrierter Schwefelsäure ist es unlöslich. Etwas löst es sich in Aceton, besser in Eisessig, am besten in den flüssigen aromatischen Nitroverbindungen (Nitrobenzol, -toluol) (aus denen es umkristallisiert werden kann), sowie in Form des Pyridinsalzes in Aceton.

Einen ausgesprochenen Schmelzpunkt besitzt das Hexanitrodiphenylamin nicht, sondern es zersetzt sich bereits merklich beim Erhitzen auf 195° unter Rot- und Braunfärbung und entzündet sich bei 250 bis 255°.

Im Licht färbt es sich braun. Es besitzt stark färbende Eigenschaften, besonders in Form seiner Salze, die es als stark ausgesprochene Säure mit Metallen bildet. Die Salze[3]) besitzen eine ähnliche Empfindlichkeit wie die Pikrate, doch ist ihre Bildungsgeschwindigkeit unter gewöhnlichen Verhältnissen wegen der sehr geringen Löslichkeit des Hexanitrodiphenylamins in Wasser beträchtlich geringer als die der

---

[1]) D. R.-P. Nr. 86 295 (1895); vgl. auch Carter, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 205 u. 251 (1913).

[2]) Vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 16 (1910).

[3]) Vgl. Kast u. Langhans, ebenda **14**, 1 (1919).

Pikrate. Das am wenigsten empfindliche [1]) Ammoniaksalz wird als Farbstoff (Aurantia) verwendet.

Auf der Haut ruft es intensive Braunrotfärbung und mitunter bei einzelnen Personen Entzündungen hervor.

Wie bereits erwähnt, läßt sich der Sprengstoff nicht schmelzen und auch nur sehr schwer zu haltbaren Körpern von gleichmäßiger Dichte zusammenpressen. Man erreicht daher nur schwer ein kubisches Gewicht von 1,63 bis 1,64.

Gegen Schlag und Detonation ist es empfindlicher als Pikrinsäure, aber unempfindlicher als Tetranitromethylanilin; in der Sprengwirkung gleicht es jener, im Verhalten gegen Bickfordsche Zündschnur kommt es dem letzteren nahe.

Es ist daher auch als unvermischter Sprengstoff [2]) nirgends in Aufnahme gekommen.

Nitronaphthaline.

Von anderen aromatischen Nitroverbindungen haben sich nur die durch Nitrieren des Naphthalins erhaltenen Nitronaphthaline einige Bedeutung verschafft.

Man erhält die Nitronaphthaline [3]) durch Eintragen von Naphthalin in mehr oder weniger konzentrierte Mischsäuren (40 proz. Salpeter- und 95 proz. Schwefelsäure) bei steigenden Temperaturen.

Die Nitronaphthaline, insbesondere das Di- und Trinitronaphthalin, bilden im Gemisch mit Ammonsalpeter den Hauptbestandteil der Favier-Sprengstoffe und des Schneiderits (s. S. 335 u. 376), die in Frankreich und Belgien große Verbreitung gefunden haben. Ferner bildet das Nitronaphthalin einen Bestandteil des Chloratsprengstoffs „Cheddit“ (s. S. 363).

Das **α-Nitronaphthalin** [4]), $C_{10}H_7(NO_2)$, hat in reinem Zustand einen Schmelzpunkt von 61° und ist von schwefelgelber Farbe. Das technische rotgelb bis rotbraun gefärbte, etwas β-Nitronaphthalin (Schmelzp. 79°) enthaltende Produkt schmilzt bei 52 bis 55°. Es ist in Wasser unlöslich, in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich.

---

[1]) Vgl. auch Chem. Ind. **26**, 130 (1903).

[2]) Über Verwendung von Gemischen mit Trinitrotoluol vgl. Frbr. v. Schrötter, Amer. Pat. 934 000 (1909); D. R.-P. Nr. 315 305 (1909) (gepreßt) u. 315 306 (1912) (gegossen).

[3]) Über die Chemie der Nitronaphthaline und die Literatur vgl. Beilstein, „Handbuch der organischen Chemie“, Bd. 2; Über die Bereitung der Gemische vgl. Krug u. Blomen, Journ. amer. chem. soc. **19**, 532 (1897) und besonders Patard, Mém. poudr. salp. **9**, 38 (1897/98); **11**, 147 (1901): ferner Daniel, „Dictionnaire etc.“, p. 564; Gody, „Matières etc.“, S. 582.

[4]) Über elektrolytische Darstellung vgl. Tryller, D. R.-P. Nr. 100 417 (1897).

Das technische **Dinitronaphthalin**[1]), $C_{10}H_6(NO_2)_2$, ist ein Gemenge der bei 216° und 170° schmelzenden α- und β-Verbindung. Es hat ein graugelbes, pulverförmiges, erdfarbiges Aussehen und einen Schmelz- bzw. Erstarrungspunkt, der zwischen 138 und 155° liegt. (Über seine Darstellung s. Trinitronaphthalin.)

Es ist in Alkohol und Äther sehr wenig löslich, dagegen löslich in Benzol, Xylol, Eisessig, Terpentinöl und Aceton. Beim langsamen Erhitzen auf 318° zersetzt es sich unter Aufschäumen.

Das technische **Trinitronaphthalin**[2]), $C_6H_5(NO_2)_3$, besteht aus drei Isomeren (Schmelzp. 122°, 218° und 154°) und schmilzt je nach der Zusammensetzung zwischen 115 und 160°. Es wurde ursprünglich in Frankreich, wo es zuerst verwendet wurde, durch Eintragen des mit Chilesalpeter im Verhältnis 6 : 18 Tln. gemischten Dinitronaphthalins in 40 Tle. Schwefelsäure hergestellt. In Deutschland wurde es im Kriege in größeren Mengen gebraucht und durch unmittelbares Nitrieren des Mononitronaphthalins, das sich im Gegensatz zum Dinitronaphthalin wegen seines niedrigen Schmelzpunktes in flüssigem Zustande in die Säure eintragen läßt, gewonnen. Man legt das Mononitronaphthalin mit Schwefelsäure vor und nitriert dann durch Zusetzen von Mischsäure. Als Rohstoff verwendet man für Dinitronaphthalin das Rohnaphthalin, für Trinitronaphthalin (wegen der leichteren Vermeidbarkeit der Oxydation zu Naphtholen und Kresolen bei Anwendung der stärkeren Nitriersäure) Reinnaphthalin vom Schmelzpunkt 69,6 bis 69,8°. Die Abfallsäure des Trinitroprodukts, die harzartige Stoffe suspendiert und andere organische Stoffe in geringer Menge gelöst enthält, ist nicht mehr verwendbar.

Die Reinigung des Dinitro- und Trinitronaphthalins ist wegen des hohen Schmelzpunktes nur schwer zu erreichen, es gelingt dies nur durch längeres Kochen mit Wasser. Ihre Verwendung in dem mehlförmigen Zustande ist lästig und gesundheitsschädlich, man führt die Produkte daher nach dem Nitrieren und vor der endgültigen Reinigung in körnigen Zustand über, in dem sie sich leichter pressen und verarbeiten lassen.

Das Trinitronaphthalin hat ein ähnliches Aussehen wie das Dinitronaphthalin, es ist in der Regel etwas dunkler gefärbt. In Alkohol und Äther ist es sehr wenig löslich, dagegen löst es sich in Eisessig. Es entzündet sich beim langsamen Erhitzen auf 348°.

Im Handel wurde das Trinitronaphthalin früher als „Naphthit" bezeichnet; neuere Bezeichnungen für Di- und Trinitronaphthalin sind „Dinal" und „Trinal".

Das **Tetranitronaphthalin**[3]), $C_6H_4(NO_2)_4$, ist in seinen beiden Isomeren von 259° und 200°, zusammen 220° Schmelzpunkt, nur sehr schwierig durch mehrstündiges Kochen des Dinitronaphthalins mit konzen-

---

[1]) Vgl. auch D. R.-P. Nr. 96 227 (1897).

[2]) Vgl. auch D. R.-P. Nr. 117 368 (1899).

[3]) Vgl. auch Will, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 367 (1895).

triertesten rauchenden Säuren herzustellen. Es wird daher auch nicht verwendet, wenn es auch in chemischer Zusammensetzung und explosiven Eigenschaften, auf die es zuerst von Lenze[1]) im Jahre 1894 geprüft wurde, dem Trinitrotoluol sehr nahe kommt. In Mischung mit dem Trinitroprodukt, in welcher Form es auch beim Nitrieren gewöhnlich erhalten wird, ist es später von französischer Seite als Sprengstoff empfohlen [2]) worden.

Über die Explosionsfähigkeit der Di- und Trinitronaphthaline sind in der Zentralstelle für wissenschaftlich technische Untersuchungen in Neubabelsberg[3]) Versuche ausgeführt worden. Danach verhalten sich diese Stoffe dem Dinitrotoluol ganz ähnlich.

In der Detonierbarkeit, Sprengwirkung und Brisanz gleicht das Dinitronaphthalin etwa dem Dinitrotoluol, das Trinitronaphthalin dem Dinitrobenzol und das Tetranitronaphthalin etwa dem Trinitrotoluol.

Andere aromatische Nitroverbindungen.

a) Nitrierte Kohlenwasserstoffe.

Außer den Nitronaphthalinen werden auch die beim Nitrieren der höher siedenden Anteile der Stein- und Braunkohlenteeröle erhaltenen Produkte, denen es an einer anderweitigen technischen Verwertung mangelt, zur Herstellung von Sprengstoffen verwendet. Es gelingt jedoch noch viel schwieriger als bei den Nitronaphthalinen einheitliche Stoffe abzusondern. Man begnügt sich daher, die erhaltenen Gemische, die den Vorzug der Billigkeit vor anderen Nitroverbindungen haben, als Zusätze zu Ammonsalpetersprengstoffen anzuwenden.

Die aus Solventnaphtha [4]), d. h. den über 140° siedenden Anteilen der Steinkohlenteerleichtöle erhaltenen Verbindungen bestehen hauptsächlich aus **Nitro-Xylolen;** die aus den höher siedenden Anteilen der Mittel- und Schweröle erhaltenen [5]) aus noch wenig charakterisierten Verbindungen der Naphthalin- und Anthracenreihe. Am genauesten untersucht sind die besonders von Schultz [6]) hergestellten Nitroverbindungen der bei 160 bis 170° siedenden Fraktion der Braunkohlenteeröle. Sie bestehen in der Hauptsache aus **Trinitromesitylen** und **Trinitropseudocumol,** neben den Dinitroprodukten und anderen

---

[1]) Jahresber. d. Mil. Vers.-Amts **2**, 7 (1895).

[2]) Vgl. Coralys, „Les explosifs", p. 29; Serrant, „La chimie etc.", p. 106; Belg. Pat. 150 626 (1900). („Naphthalinit" oder „Nafolit").

[3]) Chem. Ind. **26**, 133 (1903).

[4]) v. Dahmen, D. R.-P. Nr. 58 682 (1890); Blechner, Lopez u. Distler, D. R.-P. Nr. 212 906 (1905); 214 887 (1907); Schultz, Brit. Pat. 19 565 (1907); D. R.-P. Nr. 24 731 (1909).

[5]) Silberrad, Brit. Pat. 13 861 (1911); 712, 799, 13 860 (1912); vgl. auch Adde, Brit. Pat. 13 373 (1912); D. R.-P. Nr. 313 467 (1916).

[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42**, 3607 (1909); Ciusa, Atti r. acad. Linc. Roma [5] **16**, II, 133 (1911); Gazz. chim. ital. **41**, I, 688 (1911).

niedriger nitrierten festen und flüssigen Nebenbestandteilen. Das beim Nitrieren mit starker Mischsäure erhaltene Gemisch [1]) ist von rotgelber Farbe und breiartiger Beschaffenheit und sondert beim Stehen leicht flüssige Bestandteile ab, die ähnliche Eigenschaften wie das „Dinitrotoluoltropföl“ und das „flüssige Trinitrotoluol“ (s. S. 252 u. 254) besitzen. In der sprengtechnischen Beschaffenheit gleicht das Gemisch dem Dinitrotoluol [2]). Das nitrierte Braunkohlenteerölgemisch bildet den explosiven Kohlenstoffträger des früher „Vigorit“, später „Bavarit“ und jetzt „Monachit“ genannten Ammonsalpetersprengstoffs (s. S. 330).

Ein Kohlenwasserstoff mit doppeltem Benzolkern, das Diphenyl, liefert beim Nitrieren das (2.4.6-) **Hexanitrodiphenyl** [3]), $\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_3 \\ C_6H_2(NO_2)_3 \end{matrix}>$, das ähnliche Eigenschaften wie das Hexanitrodiphenylamin und für einen Sprengstoff, abgesehen von dem hohen Schmelzpunkt (etwa 230°), günstige Eigenschaften [4]) besitzt. Sein Verpuffungspunkt soll höher liegen als der von Pikrinsäure und Hexanitrodiphenylamin (über 320°), auch soll es etwas sprengkräftiger als dieses sein und vor ihm außerdem den Vorzug haben, daß es auf die Haut nicht schädlich einwirkt. Seine schwierigere Darstellung steht aber der praktischen Verwendung noch im Wege.

b) Nitrierte Phenole und Säuren.

Das **Trinitroresorcin** (Styphninsäure) ist bereits von Böttger und H. Will [5]) als Sprengstoff erkannt und auf seine Eigenschaften untersucht worden [6]). Wegen seines stark sauren Charakters und der großen Empfindlichkeit seiner Salze [7]) hat es sich aber nicht eingeführt.

Vor der Pikrinsäure hat es weder in sprengtechnischer [8]) noch chemischer Beziehung Vorzüge, auch ist der Herstellungspreis höher. Weiter hindert auch sein höherer Schmelzpunkt (177,5°) eine bequeme Verwendung.

Das sehr explosive Bleisalz, das Bleitrinitroresorcinat, dessen Verpuffungspunkt bei 278° liegt und das ein spezifisches Gewicht von 3,01 hat, soll nach Ritter v. Herz [9]) als Knallsatz brauchbar sein. Es besitzt jedoch eine viel zu geringe Auslösungsgeschwindigkeit (s. S. 404 f.),

---

[1]) Vgl. Engler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2366 (1897); Schultz u. Würth, Journ. f. Gasbel. **48**, 157 (1905).

[2]) Über ähnliche Produkte aus Holzteerfraktionen, Lysolgemischen usw. vgl. Raynaud, Franz. Pat. 449 758 (1912); Flexer, Österr. Pat. 59 185 (1912).

[3]) Ullmann u. Bielicki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2174 (1901).

[4]) D. R.-P. Nr. 286 736 (1913).

[5]) Lieb. Ann. **58**, 273 (1846); Kahlbaum u. Schaer, „Christian Friedrich Schönbein“, Bd. 2, S. 133. Leipzig 1901.

[6]) Über Verwendung zu Schießpulver vgl. D. R.-P. Nr. 76 511 (1893) u. 78 103 (1894).

[7]) Vgl. Beilstein, „Handbuch usw.“ Bd. 2.

[8]) Vgl. Liouville, Mém. poudr. salp. **9**, 139 (1897/98).

[9]) D. R.-P. Nr. 285 902 (1914).

so daß es höchstens als Beiladung an Stelle von Tetryl, dem es aber an Wirkung und Handhabungssicherheit nachsteht, in Frage kommen kann.

Der Phenyläther (Diphenyloxyd), $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}{>}O$, liefert eine Reihe höher nitrierter Verbindungen, von denen namentlich derjenige **Pentanitrophenyläther,** $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_2{<}^{(NO_2)_3}_{O}}{C_6H_3{<}(NO_2)_2}$, der gegen 204° schmilzt, und der 2.4.6, 2'.4'.6'-**Hexanitrophenyläther,** $[C_6H_2(NO_2)_3]_2O$ (Schmelzp. 269°), untersucht wurden. Die Hexaverbindung ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, dagegen gut löslich in Nitrobenzol.

Außer der Penta- und Hexaverbindung sind auch **Oktonitroabkömmlinge** bekannt [1]). Als Sprengstoff ist bisher keiner von ihnen verwandt worden.

Die Darstellung [2]) erfolgt durch Nitrieren der niedriger nitrierten Verbindungen, die durch Kondensation von m-Nitrophenol mit den Nitrochlorbenzolen gewonnen werden.

Die aus dem Trinitrotoluol durch Oxydation entstehenden [3]) **Trinitrobenzoesäuren,** $C_6H_2.COOH.(NO_2)_3$, die sie auch bei der Darstellung des Trinitrotoluols bilden können [4]), kommen in derselben Anzahl von Isomeren (6) wie dieses vor. Es sind bereits mehrere davon dargestellt worden [5]). Die gewöhnliche 1.2.4.6-Verbindung (Schmelzp. 214 bis 216° zers.) ist wegen ihrer einfachen Darstellung auch als Sprengstoff [6]) bekannt. Vor der Pikrinsäure hat sie keinen Vorzug, sie ist auch weniger sprengkräftig als diese.

Zwei weitere, dem Hexanitrodiphenylamin ähnliche, von der Sprengstoff-A. G. Carbonit vorgeschlagene Sprengstoffe sind das Hexanitrodiphenylsulfid und das Hexanitrodiphenylsulfon:

Das 2.4.6, 2'.4'.6'-**Hexanitrodiphenylsulfid,** $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_2(NO_2)_3}{C_6H_2(NO_2)_3}{>}S$, wird durch Einwirkung von 1 Mol Natriumthiosulfat auf 2 Mol 1-Chlor-2.4.6-trinitrobenzol in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Mag-

---

1) Vgl. Mailhe u. Murat, Compt. rend. **154**, 715 (1912). Über höhere Nitroderivate des Diphenylenoxyds vgl. Mailhe, Bull. soc. chim. [4] **11**, 1011 (1912); Compt. rend. **154**, 1515 (1912).

2) D. R.-P. Nr. 281 053 (1913).

3) D. R.-P. Nr. 77 559 (1893); 127 325 (1901); 226 225 (1909).

4) Vgl. Will, Knöffler u. Beetz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **47**, 707 (1914); Voigt, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **9**, 225 (1914); Langenscheidt, ebenda **10**, 23 (1915).

5) Vgl. Giua, Gazz. chim. ital. **45**, I, 345 (1915); Atti r. accad. Linc. Roma [5] **23**, II, 484 (1914).

6) D. R.-P. Nr. 79 314 (1893).

nesiumcarbonat als rotgelbes körniges Pulver hergestellt [1]) nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_2(NO_2)_3Cl + Na_2S_2O_3 + H_2O = 2\,NaCl + H_2SO_4 + [C_6H_2(NO_2)_3]_2S$$

Das Produkt ist vom Verfasser eingehend untersucht worden: Es schmilzt bei 230 bis 232° und entzündet sich beim Erhitzen auf etwa 320°. Bei 14 tägigem Erhitzen auf 75° tritt kein Gewichtsverlust ein. Es ist in kaltem Alkohol schwer löslich, besser löslich in Benzol, Toluol, Äthyläther, Chloroform, leicht löslich in Essigäther und Aceton. Es ist chemisch neutral, färbt die Haut — wohl infolge von Verunreinigungen — rötlich, ist aber nicht giftig und besitzt ungefähr dieselbe Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen wie das Hexanitrodiphenylamin. In der Sprengwirkung steht es diesem nach, übertrifft es aber an Brisanz. Wenn es somit sprengtechnisch dem Hexanitrodiphenylamin gleichkommt, besitzt es doch in chemischer Hinsicht erhebliche Vorzüge, ist aber in der Herstellung etwas teuerer. Während des Krieges ist es wegen dieser Eigenschaften — wenn auch in beschränktem Umfang — praktisch verwendet [2]) worden.

Weniger günstig sind die Eigenschaften von 2.4.6, 2'.4'.6'-**Hexanitrodiphenylsulfon** (Hexanitrosulfobenzid), $\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\\C_6H_2(NO_2)_3\end{matrix}>SO_2$, das durch Oxydation von Hexanitrodiphenylsulfid gewonnen wird [3]). Das Hexanitrodiphenylsulfon ist gleichfalls vom Verfasser untersucht worden. Es hat das Aussehen eines blaßgelben kristallinischen Pulvers, das sich beim Erhitzen auf 254° unter Aufschäumen zersetzt. Beim Erhitzen auf 75° zeigt es gleichfalls keine Veränderung. Es hat einen schwach saueren Charakter und löst sich in Aceton und Essigäther, weniger in Benzol und Toluol. Gegen mechanische Einwirkungen (Schlag) ist es verhältnismäßig empfindlich, und zwar merklich empfindlicher als Tetryl; beim Reiben im Porzellanmörser detoniert es teilweise. Diese Eigenschaften machen es als Sprengstoff ungeeignet.

Nitroverbindungen der Fettreihe.

Von den eigentlichen Nitroverbindungen der Fettreihe, die Sprengstoffeigenschaften besitzen, sind bisher keine in praktischen Gebrauch gekommen, trotzdem einige dieser Verbindungen wegen ihrer sprengtechnischen Eigenschaften und ihrer leichten technischen Herstellbarkeit brauchbar wären. Meist sind es die physikalischen Eigenschaften, leichte Flüchtigkeit, zum Teil auch ihre Empfindlichkeit, die der Verwendung im Wege stehen.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 275 037 (1912).
[2]) D. R.-P. Nr. 286 543 (1912).
[3]) D. R.-P. Nr. 269 826 (1912).

Tetranitromethan [1], $C(NO_2)_4$. Von den niederen Verbindungen der Fettreihe ist besonders das Tetranitromethan verhältnismäßig leicht aus Essigsäureanhydrid und Salpetersäure herzustellen [2]. Es bildet sich auch beim Nitrieren der aromatischen Kohlenwassenstoffe, namentlich des Toluols, mit starken Säuren (s. S. 230, 260 u. 269).

Das Tetranitromethan stellt eine bei $+ 3^0$ erstarrende, in Benzol und Alkohol lösliche, in Wasser und Glycerin unlösliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch dar. Mit Wasser- und Alkoholdämpfen verflüchtigt es sich. Es ist wegen seines großen Überschusses an Sauerstoff selbst nicht detonierbar, bildet aber mit organischen Stoffen, namentlich solchen flüssiger Natur, mit denen es sich leicht vermischen läßt, kräftige, aber auch sehr empfindliche Gemische.

Die Flüchtigkeit und der erstickende Geruch hindern seine Verwendung.

Das **Hexanitroäthan**, $\begin{array}{c} C(NO_2)_3 \\ | \\ C(NO_2)_3 \end{array}$, das von Will, Knöffler und Beetz [3] dargestellt [4] und untersucht wurde, ist besonders als Zusatz für rauchlose Pulver [5] empfohlen worden. Es besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Tetranitromethan, ist als fester Körper weniger flüchtig, aber auch weniger beständig als dieses.

Das **Trinitromethylentetramin**, $C_3H_6N_3(NO_2)_3$, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist, gehört gleichfalls in diese Gruppe von Körpern. Es soll die Empfindlichkeit des Tetryls (s. S. 276) und die Sprengwirkung der Sprenggelatine besitzen. Es wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Hexamethylentetramin [6], das seinerseits verhältnismäßig leicht und billig aus Formaldehyd und Ammoniak gewonnen wird, erhalten. Die Nitroverbindung wurde zuerst von Lenze im Jahre 1897 im Militärversuchsamt hergestellt.

Als weitere Sprengstoffe dieser Klasse sind die **Dinitroalkyloxamide** [7], $\begin{array}{l} COO{<}^{NO_2}_{R} \\ | \\ COO{<}^{R}_{NO_3} \end{array}$, zu nennen.

---

[1] Über Eigenschaften vgl. Kast, Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **14**, 42 (1909); Berger, Compt. rend. **151**, 813 (1910); Hodgkinson u. Hoare, Journ. soc. chem. ind. **33**, 522 (1914); Will, Knöffler, Beetz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **47**, 961 (1914).

[2] D. R.-P. Nr. 184229 (1907); Schenck, D. R.-P. Nr. 211198 u. 211199 (1908); ferner D. R.-P. Nr. 224057 (1908); Chattaway, Journ. chem. soc. **97**, 2099 (1910).

[3] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **47**, 961 (1914).

[4] D. R.-P. Nr. 281905 (1913).

[5] D. R.-P. Nr. 277594 (1913).

[6] Henning, D. R.-P. Nr. 104280 (1898). Ferner D. R.-P. Nr. 298412, 299028 u. 298539 (1916) (Verwendbarkeit für Schießmittel).

[7] D. R.-P. Nr. 203190 (1907); 291830 (1915). Über Hexanitrooxanilid vgl. Franz. Pat. 391106 (1908).

Ferner ist das **Nitroguanidin** [1]), erhalten durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Guanidinnitrat (S. 342), das wegen seines geringen Sauerstoffgehaltes als selbständiger Sprengstoff nicht in Betracht kommt, als Zusatz, besonders zu Nitrocellulosepulvern, vorgeschlagen worden. Das Nitroguanidin ist leichter detonierbar als das Guanidinnitrat.

Auch der von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik [2]) als Sprengstoff empfohlene **Nitroharnstoff** ist hier zu erwähnen.

Über weitere Verbindungen vgl. auch S. 432.

3. Dynamite [3]).

Allgemeines. In der Fabrikation und in der Anwendung der Dynamite, derjenigen Nitroglycerinsprengstoffe, die das Nitroglycerin als überwiegenden Bestandteil enthalten und die man in

1. Mischdynamite, einfache Gemenge von Nitroglycerin mit
   a) unwirksamen Saugstoffen (Gurdynamit),
   b) wirksamen Saugstoffen (Holzmehldynamite),
2. mit Kollodiumwolle in gelatinierten Zustand übergeführte gelatinierte Dynamite (Sprenggelatine) und
3. in Gelatine-Dynamite, Mischungen aus den beiden Arten

einteilt [4]), hat sich seit ihrer Erfindung durch Nobel (s. S. 5) mit Ausnahme des Umstandes, daß das Gurdynamit seine ursprüngliche Bedeutung zugunsten der anderen Sorten vollständig verloren hat, nichts geändert.

Rohstoffe. Für die gelatinierten Dynamite ist neben dem Nitroglycerin die Kollodiumwolle der wichtigste Rohstoff. Ihre Her-

---

[1]) Vgl. Flemming, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 1053; Vieille, Mém. poudr. salp. **11**, 194 (1901); Patard, ebenda **13**, 153 (1905/06); Jacqué, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 208 (1906); Oddo, Ann. chim. appl. **11**, 197 (1919). Über die chemischen Eigenschaften vgl. Jousselin, Bull. soc. chim. [2] **30**, 186 (1878); Compt. rend. **88**, 814, 1086 (1879) („Nitrosoguanidin"); Pellizzari, Gazz. chim. ital. **21**, II, 406 (1891); Thiele, Liebigs Ann. **270**, 1 (1892).

[2]) D. R.-P. Nr. 303 929 (1915).

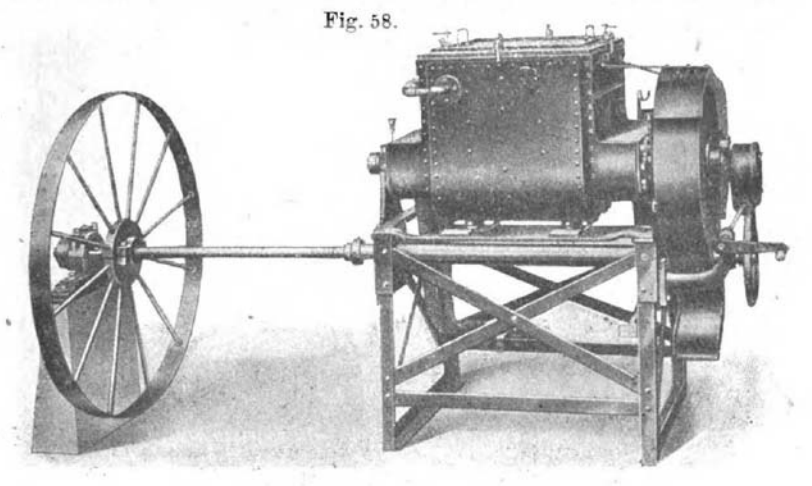
[3]) Literatur: Trauzl, „Explosive Nitrilverbindungen", Wien 1870; v. Rhiza, „Das Dynamit, seine kulturhistorische u. technische Bedeutung", Wien 1896 (Akt.-Ges. Dynamit Nobel); de Mosenthal, Journ. soc. chem. ind. **18**, 443 (1899); Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 753, 782; Escales, „Nitroglycerin und Dynamit", Leipzig 1908. Über das französische Dynamitgesetz 1875/1905 vgl. Mém. poudr. salp. **13**, *35, *58 (1905/06).

[4]) Über genauere Einteilung vgl. Berthelot, „Sur la force etc." **2**, 207 ff.; über einen Stammbaum für Dynamite vgl. Georgi, „Mitteilungen über die theoret. Bewertung der Sprengstoffe", Freiberg 1887.

stellung erfordert besondere Sorgfalt, da nicht jede in Äther-Alkohol lösliche Kollodiumwolle in Nitroglycerin löslich ist und nicht jede in Nitroglycerin lösliche Wolle eine brauchbare Gelatine gibt, die das Nitroglycerin unter allen klimatischen Verhältnissen dauernd festhält. Die Prüfung auf Löslichkeit, Viskosität der Lösung, Gelatinierfähigkeit der Kollodiumwolle und auf Ausschwitzen der fertigen Gelatine bei erhöhter Temperatur und Einwirkung von Feuchtigkeit bildet den Maßstab für die Brauchbarkeit. Die Kollodiumwolle soll eine feste, aber nicht zu „kurze", d. h. eine zähe Gelatine geben, die an der Hand und an den Gefäßen nicht kleben bleibt.

Fabrikation[1]). Die Fabrikation der Dynamite, das Patronieren und das Verpacken der fertigen Patronen ist bereits in Guttmann, „Die Industrie usw.", S. 499, ausführlich beschrieben worden. Die Her-

Fig. 58.



Mischmaschine für empfindliche (dynamitartige) Sprengmittel.

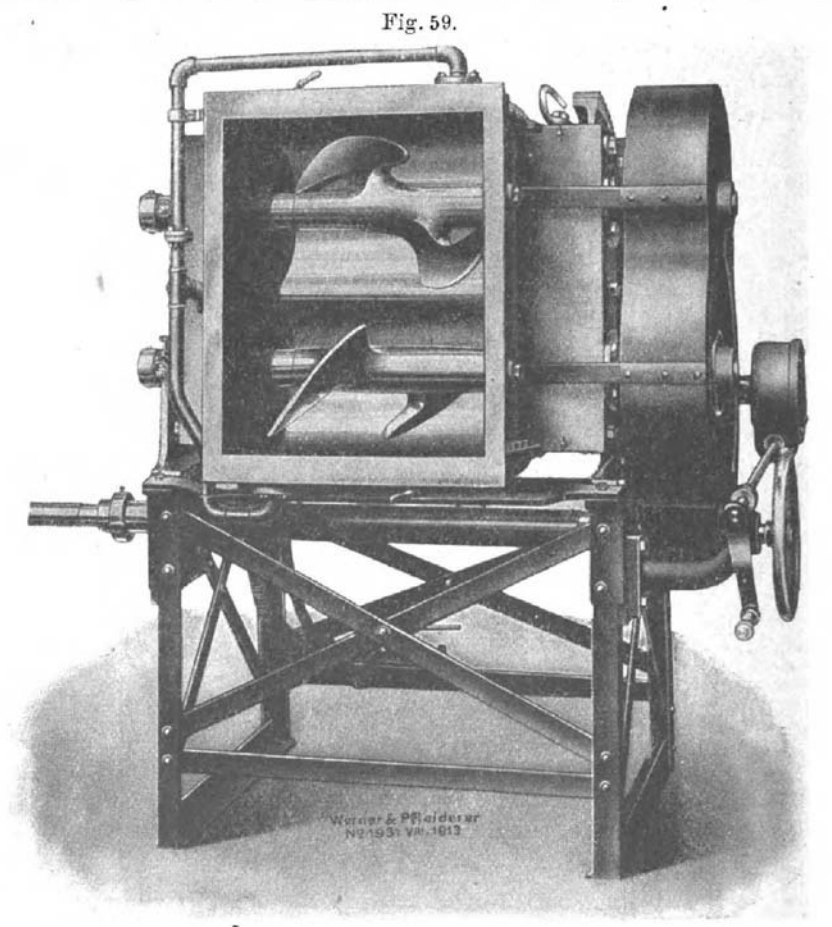
stellung der Gelatine geschieht auch heute noch in flachen, mit warmem Wasser auf etwa 65° angeheizten Kästen aus Kupferblech, anfangs in der Kälte unter Durchmischung der beiden Bestandteile mit Holzkruken, wobei auch die in Nitroglycerin löslichen Stoffe (Nitrokörper usw.) zugesetzt werden, dann unter Durchkneten mit der Hand oder mit pneumatisch einrückbarem Rührwerk und schließlich nach mehrstündigem Stehenlassen der Masse in der Wärme in mit Heizmantel versehenen Werner-Pfleiderer-Mischmaschinen (s. S. 188), die heute meist die

---

[1]) Vgl. auch Kedesdy, „Sprengstoffe", S. 155, Hannover 1909. Über Vorschriften zur Anlage von Dynamitfabriken in Frankreich vgl. Chalon, „Explosifs etc.", p. 318 ff.; in Belgien: Gody, „Matières etc.", p. 798: in Deutschland: Heinzerling, „Die Gefahren der chemischen Industrie" **1**, 443. Halle 1887. Über Vorrichtungen zur Verhütung von Explosionen vgl. Lesser, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 48 (1907).

Handarbeit ganz ersetzen, und deren eine in Fig. 58, in der inneren Einrichtung in Fig. 59, abgebildet ist. Das Antriebsrad ist durch eine Sicherheitswand oder die Umfassungsmauer des Gebäudes von der Mischmaschine getrennt. Die Mischmaschinen dienen auch zum Vermischen der Gelatine mit den anderen Bestandteilen und somit bei der Herstellung der Gelatinedynamite. Um die Reibung des Gemisches an

Fig. 59.



Mischmaschine für empfindliche Sprengmittel (innere Einrichtung).

den Achsenlagern der Maschine zu vermindern, sind die Achsen auch mit einem gewissen Spielraum in den Lagern aufgehängt, so daß stets ein Teil des Gemisches durchtreten kann, der aufgefangen und der Hauptmasse von Zeit zu Zeit wieder zugeführt wird. In den Vereinigten Staaten[1]) verwendet man heute an Stelle der Handarbeit zum Durchmischen der Bestandteile vollständig aus Holz hergestellte Kollergänge,

---

[1]) Vgl. Symmes, Chem. eng. **5**, 364 u. 420 (1907); „The history of the E. J. du Pont de Nemours Powder Co.", p. 154. New York 1913.

deren Becken etwa 3 m und deren mit Hartgummi besetzte Rollkörper etwa $2^1/_2$ m Durchmesser haben.

Auch die in den Vereinigten Staaten [1]) für pulverförmige Dynamite gebrauchten Patroniermaschinen weichen von den europäischen wesentlich ab. Sie sind gleichfalls aus Holz konstruiert, werden pneumatisch angetrieben und von zwei Arbeitern bedient. Die Maschinen, von denen im Jahre 1912 sieben Stück auf den Repaunowerken der E. J. du Pont de Nemours Powder Co. im Betrieb waren, bestehen aus einem Drehkörper mit vier Flügeln, von denen jeder 24 Patronen aufnehmen kann. Auf dem wagerecht stehenden Flügel werden die leeren Hüllen aufgelegt, dann wird der Flügel durch eine Viertelumdrehung senkrecht gestellt und das Dynamit von oben durch einen Längstrichter in die Hüllen eingestopft. Bei einer weiteren Viertelumdrehung kommen dann die gefüllten und geschlossenen Patronen wieder in die wagerechte Lage und können von hieraus entnommen und in Kisten verpackt werden. Mit Hilfe dieser Maschinen können von den zwei zur Bedienung erforderlichen Arbeitern ganz unverhältnismäßig viel größere Mengen von Patronen hergestellt werden, als mit den in Europa üblichen Patroniermaschinen.

Die Zubringung des fertig gemischten Sprengstoffes zu den Patronierbuden geschieht zweckmäßig durch besondere Träger, welche die Buden nicht betreten dürfen, sondern die gefüllten Kästen durch an der Außenwand angebrachte Schalter in das Innere hineinreichen [2]).

Produktion [3]). In Deutschland wird heute das Gurdynamit in kaum nennenswerten Mengen noch hergestellt. Das Gelatinedynamit ist der weitaus wichtigste Sprengstoff dieser Klasse.

In England betrug der Verbrauch und die Einfuhr an Gurdynamit im Jahre 1911 etwa 56000 kg, an Gelatinedynamit dagegen 1837000 kg.

Auch bei den anderen Dynamitsorten besteht das Bestreben, sie möglichst durch andere Sprengstoffe zu ersetzen, und es werden, wenn auch ihre Verbrauchsmenge nicht abgenommen hat, doch heute viele Sprengungen, bei denen früher Dynamite benutzt wurden, mit anderen Sprengstoffen ausgeführt.

Die weitaus größte Produktion an Dynamiten haben die Vereinigten Staaten. Es werden dort fast ausschließlich Mischdynamite hergestellt. Die hergestellte Menge betrug

im Jahre	1900	39 000 000 kg,
	1904 [4]) . . .	59 000 000 „
	1909	80 000 000 „

---

1) „The history etc.", p. 156.

2) Vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 347 (1906).

3) Über die wirtschaftliche Entwickelung der Dynamitfabrikation in den verschiedenen Ländern vgl. Escales, „Nitroglycerin usw.", S. 295.

4) Bericht des Zensusamts in Washington vom Jahre 1910, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 37 (1912); vgl. auch Munroe, VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., New York **25**, 246 (1912).

Die Ausfuhr[1]) betrug

im Jahre 1914 . . . . 6 562 000 kg,
1918 . . . . 8 578 000 „

An zweiter Stelle steht Deutschland mit einer Produktion

im Jahre 1890 . . von 4 938 000 kg,
1909 . . „ 8 000 000 „
1911 . . „ 11 000 000 „ [2]),
1913 . . „ 10 000 000 „

Der Verbrauch an Dynamiten in Großbritannien betrug in Minen und Steinbrüchen

im Jahre 1909 . . . . 1 732 000 kg[3]),
1911 . . . . 1 825 000 „ ;

wenn man die Einfuhr zu 409 600 bzw. 240 300 kg und die Ausfuhr, wie beim Schwarzpulver (S. 113), auf die Hälfte des Verbrauchs schätzt[4]), so kann man annehmen, daß die Gesamtproduktion in diesem Lande unter Ausschluß des bei Eisenbahn- und Straßenbau verwendeten Dynamits, das jedenfalls einen sehr großen Betrag ausmacht,

im Jahre 1909 . . . . 2 991 600 kg,
1911 . . . . 2 965 300 „ betrug.

In Frankreich war der Verbrauch an Dynamit

im Jahre 1900 . . . . 1 556 000 kg,
1905 . . . . 1 589 000 „
1910 . . . . 1 918 000 „
1912 . . . . 2 405 000 „

Dazu kommt eine Ausfuhr von 600 000 bis 700 000 kg pro Jahr.

Im Jahre 1870 betrug dagegen die Gesamtproduktion in den Nobelschen 15 Fabriken zusammen 424 000 kg[5]).

Eigenschaften. Auch die Eigenschaften der Dynamite sind in Guttmann, „Die Industrie usw.", S. 488, eingehend beschrieben worden. Sie entsprechen naturgemäß denen des Nitroglycerins (s. S. 162 ff.).

Bei der Vornahme der Verpuffungsprobe nach der üblichen Methode erhält man für

Nitroglycerin	eine Verpuffungstemperatur	von	200—205°
Gurdynamit	„ „	„	195—200°
Sprenggelatine	„ „	„	202—208°
Gelatinedynamit	„ „	„	180—190°.

[1]) Vgl. Hopkins, Journ. ind. eng. chem. **10**, 697 (1918).
[2]) Will, Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. 1913, S. 222.
[3]) Ann. rep. insp. expl. **34**, 79 (1909); **37**, 82 (1911).
[4]) Ebenda **34**, 11 (1909); **37**, 10 (1911).
[5]) Nobel, Journ. soc. arts **23**, 613 (1874/75); Mon. scient. [3] **6**, 248 (1876); Trauzl, „Die Dynamite und ihre Anwendung in der Landwirtschaft" S. 6. Berlin 1876.

Die Unterschiede sind hauptsächlich in der verschiedenen Wärmeaufnahmefähigkeit der Stoffe begründet.

Ebenso ergeben sich auch bei der praktischen Prüfung auf Schlagempfindlichkeit (s. Tab. I, S. 22) infolge der verschiedenen physikalischen Beschaffenheit der Sprengstoffe gewisse Unterschiede (s. S. 21 u. 220).

Die anwendbare kubische Dichte des Gurdynamits beträgt etwa 1,63 bis 1,67; die Höchstdichte kann jedoch bis zu 1,8 gesteigert werden[1]; die zulässige kubische Dichte der Sprenggelatine ist etwa 1,63, diejenige des Gelatinedynamits 1,50 bis 1,56 (Höchstdichte = 1,71) und diejenige der pulverförmigen Mischdynamite 1,2 bis 1,3.

Der Hauptvorzug der Dynamite vor anderen Sprengmitteln ist und bleibt ihre große Energie und Brisanz, die durch die Anpassungsfähigkeit infolge ihrer großen Plastizität vorteilhaft ausgenutzt werden können[2].

Der Hauptnachteil der Dynamite besteht in ihrer Gefrierbarkeit, die einerseits eine erschwerte und unvollständige Detonation zur Folge haben und darum zu Versagern und giftigen Gasen (Nachschwaden) Veranlassung geben kann und andererseits mitunter gefährliche Explosionen bei unvorsichtigem Auftauen und bei der Handhabung verursacht. Man hat nach Gründen dieses ungünstigen Verhaltens des gefrorenen Dynamits bei der Handhabung gesucht, da es wohl bekannt war[3] und durch neuere Versuche[4] bestätigt wurde, daß gefrorenes Nitroglycerin sowohl gegen Schlag als auch gegen Detonatoren (Sprengkapseln) unempfindlicher als das flüssige ist. So detoniert plastisches Gurdynamit[5] mit Sprengkapseln von 0,6 g Ladung, während gefrorenes solcher von 1 g Ladung bedarf. Hess[6] hat daher angenommen, daß das im Übergangszustande befindliche, also halbgefrorene Dynamit empfindlicher ist, weil es flüssiges Nitroglycerin austreten läßt. Eine andere Vermutung hat der Verfasser [s. S. 167][7] ausgesprochen, daß nämlich beim plötzlichen Übergang des labil erstarrten Nitroglycerins in den stabilen Zustand eine große Menge Wärme frei wird, die eine Erhitzung der Masse herbeiführt. Ein dritter Grund, auf den gleichfalls hingewiesen werden muß[8], besteht darin,

---

[1]) Vgl. Dautriche, Compt. rend. **144**, 1032 (1906).

[2]) Vgl. auch Stettbacher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 405 (1918).

[3]) Dingl. polyt. Journ. **178**, 411 (1865); Mowbray, ebenda **192**, 172 (1869); Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **7**, 213 (1876); Majendie, Ann. rep. insp. expl. **4**, 99 (1879); Turley, Tekn. tidskr. (1894), nach Cronquist, Berg- u. hüttenm. Ztg. **53**, 221 (1894) Ref.

[4]) Vgl. Der Bergbau **16**, Nr. 18 (1903); Will, V. intern. Congr. f. angew. Chem., Berlin 1903, **2**, 421 (1904); Bergwerksdirektion Saarbrücken, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. **53**, 21 (1905).

[5]) Daniel, „Dictionnaire etc.“, p. 222.

[6]) Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **7**, 213 (1876).

[7]) Vgl. später auch Hibbert u. Fuller, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **9**, 273 ff. (1914).

[8]) Vgl. auch Hess, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 547 (1904).

daß die erstarrte Masse unverhältnismäßig viel weniger elastisch ist als die plastische, und daß deshalb ein auf die starre Masse ausgeübter Stoß eine örtlich beschränkte Energieeinwirkung zur Folge hat, die leicht zur Explosion führt.

Zum gefahrlosen Auftauen gefrorener Dynamitpatronen hat man verschiedene Apparate konstruiert:

Der sogenannte Nobelsche Topf ist in Guttmann, „Die Industrie usw.“, S. 489, beschrieben.

Einen anderen, elektrisch heizbaren Apparat der Österreichischen Siemens-Schuckertwerke[1]) in Wien zeigen Fig. 60 und 61 in verschiedener Ansicht[2]).

Fig. 60.



Elektrischer Dynamitauftauapparat (im Betrieb).

Der in den Vereinigten Staaten[3]) benutzte Apparat besteht aus einem mit warmem Wasser gefüllten Blechkasten, in dessen Breitseite wagerecht liegende Röhren eingelassen sind, in die die gefrorenen Patronen eingelegt werden. Über den Kasten wird eine passende

---

[1]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 39 (1909); **9**, 135 (1914); Waffen, Sprengst. u. Mun. **9**, 109 (1914).

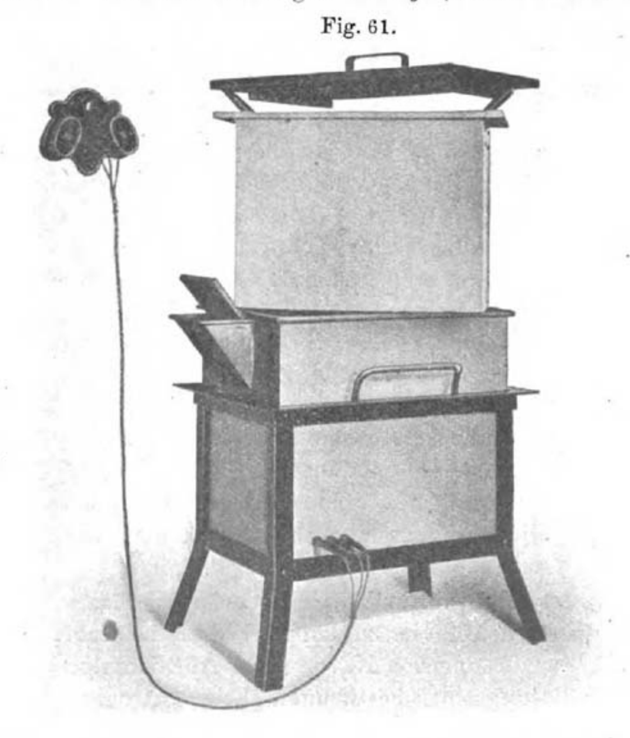
[2]) Über andere Apparate vgl. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **49**, 228 u. 275 (1901); Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **32**, 732 (1901).

[3]) Vgl. Munroe u. Hall, „A primer on explosives“, Bur. of mines, Bull. **17**, 30 (1911); Hall u. Howell, „Magazines and thaw houses for explosives“, Bur. of mines, Techn. pap. **18**, 23 (1912).

Haube gestülpt. Größere Mengen (mehr als 100 kg) von gefrorenem Dynamit werden in aus Cementdielen konstruierten, mit Warmluft geheizten Häuschen, die so groß sind, daß sie das Tagesquantum fassen, aufgetaut. Die Luft wird in einer anschließenden, mit Niederdruckdampf geheizten Kammer angewärmt.

Die Schwierigkeiten, die das gefrorene Dynamit bietet, haben zu vielfachen Bestrebungen Veranlassung gegeben, das Gefrieren durch geeignete Zusätze, wie besonders durch aromatische Nitroverbindungen, zu verhindern. Diese Bestrebungen sind jedoch nicht sehr erfolgreich

Fig. 61.



Elektrischer Dynamitauftauapparat (auseinandergenommen).

gewesen. Sie konnten dies auch nach den von Nauckhoff[1]) angestellten Untersuchungen nicht sein, da nur in Nitroglycerin gelöste Stoffe eine wirksame Gefrierpunktserniedrigung herbeiführen. Es ist ferner bekannt, daß einzelne Glycerinsorten schwerer gefrieren als andere (s. S. 152), doch können auch sie ein Gefrieren bei längerer

[1]) Tekn. tidskr. 1904, p. 77; Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 11 u. 53 (1905); vgl. auch dort, sowie bei Schüpphaus, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 405 (1909), über die früheren Vorschläge. Über die Berechnung der Gefrierpunktskurven der Gemische von Nitroglycerin mit aromatischen Nitrokörpern vgl. Peugger, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 345 (1919).

Kälteeinwirkung nicht verhindern. Ebenso wenig ist dies mit anderen Zusätzen der Fall. Erst das Vermischen des Nitroglycerins mit größeren Mengen von Dinitrochlorhydrin ist von Erfolg begleitet gewesen, und es können Dynamite, die aus solchen Mischungen hergestellt sind, wirklich als praktisch ungefrierbar gelten [s. S. 172 ff.] [1]). Die Zusätze werden jedoch in der Regel nur bei den schlagwettersicheren Sprengstoffen angewendet.

Über den Wert des Dinitroglycerins zur Herstellung ungefrierbarer Sprengstoffe vgl. S. 152 u. 170 [2]).

Ein weiterer Nachteil der Dynamite ist bei Mischdynamiten die Empfindlichkeit gegen Wasser, welches das Nitroglycerin aus der Mischung verdrängt, und bei gewissen gelatinierten Dynamiten das durch Druck und Wärme verursachte Ausschwitzen [3]) des Nitroglycerins aus der Mischung. Auf die Vermeidung des letzteren Übelstandes wird namentlich in England wegen des großen Exports in tropische Länder großer Wert gelegt; die gelatinierten Dynamite müssen dort sehr scharfen Bedingungen genügen. Die Ursache des Ausschwitzens ist noch nicht genügend geklärt, sie hängt aber jedenfalls mit der Beschaffenheit der verwendeten Kollodiumwolle zusammen [4]), insofern als eine Kollodiumwolle, die eine dünne Gelatine gibt, das Ausschwitzen begünstigt (s. S. 287). Zur Herstellung der eigentlichen Gelatinedynamite verwendet man dagegen sehr dünne Gelatinen, weil hier das Nitroglycerin auch durch die anderen Zusatzstoffe festgehalten wird. Eine Vermehrung der Kollodiumwolle in der Sprenggelatine über den üblichen Gehalt von 7 Proz. hinaus hat andere Übelstände [Kohlenoxydbildung bei der Detonation, schwere Detonierbarkeit [5]), höhere Kosten] zur Folge.

Hargreaves (a. a. O.) glaubt das besondere Verhalten der Sprenggelatine darauf zurückführen zu können, daß in der Nitroglyceringelatine nicht eine Lösung von Nitrocellulose in Nitroglycerin, sondern eine kolloidale Lösung einer bestimmten Menge Nitroglycerin in Nitrocellulose vorliege, die mit freiem ungelatinierten Nitroglycerin derart gemischt ist, daß dieses von der Gelatine kapillar festgehalten wird.

Man hat auch versucht, das Ausschwitzen dadurch zu verhindern, daß man das Nitroglycerin an andere Gelatinierungsmittel, Leim und

---

[1]) Vgl. insbesondere Röwer, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 229 (1906); Hupfer, Der Bergbau **20**, Nr. 43 (1907); Blochmann, ebenda **18**, Nr. 48—50 (1905).

[2]) Vgl. auch Blochmann, ebenda **18**, Nr. 48 (1905); Dautriche, Mém. poudr. salp. **14**, 185 (1906/07).

[3]) Vgl. Hargreaves, Journ. soc. chem. ind. **33**, 337 (1914); Macdonald, ebenda, S. 340.

[4]) Vgl. Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.", S. 29.

[5]) Vgl. Hargreaves, Journ. soc. chem. ind. **33**, 337 (1914); Weiskopf, ebenda, S. 340.

ähnliche Stoffe[1]), bindet. Derartige Verfahren haben aber nur beschränkte Anwendung gefunden und können die Kollodiumwolle nie vollständig ersetzen, sondern stellen nur einen billigeren Ersatz dafür dar. Am besten hat sich die von Bichel[2]) vorgeschlagene Glycerin-Leimgelatine bewährt (s. auch S. 308). Auch zur Entfernung des Wassers aus der Kollodiumwolle sind solche Stoffe vorgeschlagen worden[3]). Es soll dadurch die Verwendung nicht getrockneter Kollodiumwolle ermöglicht werden.

Ein dritter Übelstand der plastischen Dynamite, wie überhaupt der plastischen Sprengstoffe ist, daß sie die Detonation an und für sich schon schwer übertragen[4]), und daß außerdem ihre Detonationsfähigkeit infolge einer im Laufe der Zeit eintretenden physikalischen Veränderung abnimmt. So beobachtet man bei länger gelagerten Dynamiten häufig eine verminderte Sprengwirkung und sogar Versager[5]). Durch Umarbeiten in der Wärme erhalten die Sprengstoffe wieder ihre ursprüngliche Beschaffenheit. Nach Napier Hake[6]) soll jedoch umgearbeitete Sprenggelatine viel schneller unempfindlich werden als frisch hergestellte.

Von mancher Seite[7]) wird die Ursache der schweren Detonierbarkeit in einem ursprünglich vorhandenen, im Laufe der Zeit bei der eintretenden Verdichtung verschwindenden Luftgehalt gesucht, während Hargreaves[8]) die Anschauung vertritt, daß die Geschwindigkeit der Detonationswelle von einem größeren oder geringeren Gehalt freien Nitroglycerins abhängig ist. Einfacher erklärt sich die schwere Detonierbarkeit durch eine Erhöhung der Dichte und Veränderung der Elastizität (s. S. 32).

Zusammensetzung[9]).

Die Bezeichnung der verschiedenen Dynamitsorten ist nicht nur in den einzelnen Ländern, sondern auch in den einzelnen Fabriken sehr wechselnd. Namentlich besteht in den französischen und belgischen

---

[1]) Lewin, D. R.-P. Nr. 15073 (1881) (Dextrin u. Baumwolle); D. R.-P. Nr. 110621 (1898) (Faktis).

[2]) D. R.-P. Nr. 180685 (1902); Brit. Pat. 23846 (1902); vgl. auch Kedesdy, „Sprengstoffe", S. 157.

[3]) Schachtebeck, D. R.-P. Nr. 172651 (1905); Belg. Pat. 163426 (1902).

[4]) Vgl. Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 155 (1913).

[5]) Kast, ebenda **8**, 172 (1913); vgl. auch Mann, Journ. soc. chem. ind. **30**, 1281 (1911); Arms a. explos. **19**, 149 (1911); Soddy, ebenda **20**, 22 (1912).

[6]) Vgl. Hargreaves, a. a. O., S. 338.

[7]) Vgl. u. a. Aubert, Chem.-Ztg. **37**, 212 (1913).

[8]) Arms a. explos. **19**, 150 (1911) u. a. a. O.

[9]) Für Deutschland vgl. Heise, „Sprengstoffe usw.", S. 51; für Frankreich: Auzenat, Le spectateur militaire **43**, 274 ff. (1901); Daniel, „Dictionnaire", p. 328; für Belgien: Gody: „Matières explosives", p. 374; für Vereinigte Staaten: Weaver, „Notes etc.", p. 155; für Österreich: Berg- u. hüttenm. Jahrb. **63**, 73 (1915).

Bezeichnungen keine Einheitlichkeit[1]). Die in Deutschland, Österreich und England hergestellten Dynamite sind folgendermaßen zusammengesetzt:

a) Gurdynamit[2]):

	Dynamit I Proz.	Dynamit II Proz.	Österr. Gurdynamit Proz.
Nitroglycerin	75	72	73
Kieselgur und Talkum	25	28	27

Statt Talkum wird auch Schwerspat (1 Proz.) verwendet.

In den Vereinigten Staaten nennt man das Gurdynamit I „Giant Powder“.

b) Sprenggelatine[3]):

	Deutsche Proz.	Österreich. Proz.	Engl. Nr. 1 Proz.	Italienische Proz.
Nitroglycerin	91,5	93	93—95	92—93
Kollodiumwolle	8	7	7—5	8—7
Soda oder Kreide	0,5	—	—	—

Die früher in Österreich verwendete Kriegssprenggelatine[4]), die zur Erhöhung der Unempfindlichkeit einen Kampferzusatz[5]) (4 Proz. auf 100 Tle. 90 proz. Gelatine) erhalten hatte, wurde in ähnlicher Zusammensetzung:

90 Proz. Nitroglycerin,
7 „ Kollodiumwolle,
3 „ Kampfer,

im Kriege 1914 bis 1918 noch in Rußland als Sprengmunition, zum Füllen von Abwurfbomben und für ähnliche Zwecke, wo sie einer mechanischen Beanspruchung nicht ausgesetzt ist, verwendet[6]). Solche

---

[1]) Vgl. Daniel, „Dictionnaire etc.“, p. 330.

[2]) Nobel, Journ. soc. arts **23**, 613 (1874/75); Brüll, Bull. soc. d'encour. [3] **4**, 659 (1877).

[3]) Brit. Pat. 4179 (1875); Amer. Pat. 175 735 (1876); ferner Munroe, Proc. U. S. nav. inst. **5**, 23 (1878); Moreau, Mém. soc. ing. civ. de France (1880), II, 552 u. 623; Abel, Chem. news **61**, 149 (1890); Munroe, Journ. amer. chem. soc. **6**, 13 (1884) (Selbstzersetzung); Bokij, Gorny journ. (1916) März (Untersuchung gelagerter russischer Sprenggelatine).

[4]) Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **9**, 217 (1878); vgl. auch D. R.-P. Nr. 4829 (1878) u. über dessen Gültigkeit Guttmann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 456 (1909).

[5]) D. R.-P. Nr. 5528 (1878).

[6]) Über Kriegssprenggelatine in Italien vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **9**, 414 (1914).

Sprenggelatine detoniert mit einer Kapsel von 1 g Ladung, die für gewöhnliche Sprenggelatine ausreicht, nicht mehr mit Sicherheit.

In Italien wurde die gewöhnliche Sprenggelatine im Kriege zum Füllen von Handgranaten und Wurfminen benutzt.

Die Sprenggelatine ist heute weniger als selbständiger Sprengstoff, als vielmehr als Zwischenfabrikat für die Herstellung von Gelatinedynamiten und Ammonsalpetersprengstoffen (Donarit) von Wichtigkeit. Über die Herstellung der Kollodiumwolle vgl. S. 127.

c) Gelatinedynamit[1]):

		Gewöhnl. od. 65 proz. (engl. „Gelignite") Proz.	Englisches „Gelatinedynamite" Proz.
Gelatine	Nitroglycerin	61,5—63,15	75,7
	Kollodiumwolle	3,5—1,85	5,3
Zumischpulver	Natronsalpeter	28,0—26,25	15,2
	Holzmehl	6,8— 8,4	3,7
	Kreide oder Soda	0,2— 0,35	0,1

Außerdem stellt man Gelatinedynamite her, deren Gelatinegehalt zwischen 40 und 90 Proz. wechselt, und von denen diejenige mit 54 bis 64 Proz. Nitroglycerin in Frankreich, England und Belgien als „Gelignite" bezeichnet werden. Sie enthalten auch mitunter Kalisalpeter statt Natronsalpeter. Der wichtigste Sprengstoff dieser Gruppe, wie überhaupt der Dynamite, ist jedoch derjenige mit 65 Proz. Gelatine.

Die österreichische Bezeichnung für Gelatinedynamit ist „Neudynamit", ein Name, den auch die Mischdynamite (s. unten) tragen. Die Zusammensetzung ist folgende:

		Neu- oder Gelatinedynamit I Proz.	Neu- oder Gelatinedynamit II Proz.
Gelatine		66,00	45,00
Zumischpulver	Salpeter	24,82	40,15
	Getreidemehl	—	14,30
	Holzmehl	8,84	—
	Soda	0,34	0,55

In Belgien nennt man das Gelatinedynamit „Forcite", in Frankreich die niedrigprozentigen „Dynamites gelatinées", die hochprozentigen „Dynamites gomme".

Die amerikanischen Gelatinedynamite enthalten 35 bis 80 Proz. Nitroglycerin, ferner zum Teil Schwefel und andere Zusätze.

---

[1]) Siehe die Nobelschen Patente über Sprenggelatine.

Zwei Beispiele[1]) von niedrigprozentigen amerikanischen Dynamiten sind folgende:

	„35 grädiges" Gelatinedynamit Proz.	„40 grädiges" Gelatinedynamit Proz.
Nitroglycerin	29,03	30,70
Nitrocellulose	0,88	0,88
Natronsalpeter	48,62	54,27
Holzmehl u. a.	2,15	8,58
Calciumcarbonat	1,13	—
Zinkoxyd	—	1,02
Schwefel	4,83	3,08
Stärke	11,47	—
Feuchtigkeit	1,89	1,47

d) Mischdynamite (pulverförmig):

		Dynamit (Phönix)	
		III oder „40 prozentiges" Proz.	„50 prozentiges"
Nitroglycerin		40,0	50,0
Kieselgur		—	7,0
Zumischpulver	Natronsalpeter	42,0	—
	Kalisalpeter	—	33,1
	Holzmehl	16,8	9,7
	Kreide	1,2	0,2

	Kohlendynamit			
	I Proz.	II Proz.	III Proz.	IV Proz.
Nitroglycerin	40	38	35	30
Natronsalpeter	32	26	30	30
Holzmehl	8	—	—	—
Roggenmehl	—	32	35	40
Schwerspat	18	—	—	—
Kieselgur	2	3	—	—
Soda	—	1	—	—

In Österreich nennt man die Mischdynamite Neu-Dynamit (siehe auch S. 297) und Rhexit[2]). Die ersteren sind Mischungen von Schwarzpulver mit Nitroglycerin. Der Name Rhexit wurde von Diller vorgeschlagen. Gegenwärtig werden gefertigt:

[1]) Hall u. Howell, Bur. of mines, Bull. 59 (1913); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. 12, 250 (1917).

[2]) Vgl. auch Heise, „Sprengstoffe usw.", S. 58.

		Neu-Dynamit		Rhexit		
		IIb Proz.	III Proz.	II Proz.	III Proz.	V Proz.
Nitroglycerin		25,0	15,0	47,0	34,0	18,0
Aufsaugestoff	Salpeter	54,75	62,05	38,0	45,0	55,9
	Schwefel	10,5	11,9	—	—	—
	Holzkohle	9,0	10,2	—	—	—
	Holzmehl	—	—	12,0	5,0	6,2
	Holzmoder	—	—	3,0	11,0	13,7
	Bergkreide	—	—	—	5,0	6,2
	Soda	0,75	0,85	—	—	—

Der Vorgänger des „50proz. Dynamits" ist das Dualin von Dittmar[1]).

In Frankreich[2]) setzt man der Sprenggelatine („Gélatine explosive", „Gomme" oder gleichfalls „Dynamite-gomme" genannt) auch geringe Mengen (4 bis 10 Proz.) Salpeter und (2 bis 4 Proz.) Cellulose zu, man erhält dann Mischungen von Sprenggelatine und Gelatinedynamit. Mit Dynamite No. 0[3]) wird ein Sprengstoff bezeichnet, der gelatiniertes Nitroglycerin neben Cellulose (70:30) enthält. Ferner wird dort ein Mischdynamit, „Dynamite No. 3"[4]) verwendet, der aus

22 Proz. Nitroglycerin,
66 „ Kalisalpeter,
12 „ Kohle

besteht.

Die amerikanischen „Straight dynamites"[5]) sind Mischungen aus Nitroglycerin, dessen Gehalt 15 bis 60 Proz. betragen kann, und Zumischpulver aus Natronsalpeter, Holzmehl und wenig Carbonat. Sie enthalten zum Teil außerdem Schwefel, Kohle und Harz.

Als Typus kann das „Standard-straight dynamite" der Versuchsstation in Pittsburg gelten. Es besteht aus

40 Proz. Nitroglycerin,
44 „ Natronsalpeter,
15 „ Holzmehl,
1 „ Calciumcarbonat.

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. **196**, 89 (1870); Trauzl, „Explosive Nitrilverbindungen", nach Dingl. polyt. Journ. **197**, 291 (1870); Niederstadt, ebenda, **233**, 77 (1879).

[2]) Vgl. Vieille, Mém. poudr. salp. **8**, 61 (1895/96); Biju-Duval, ebenda **9**, 124, 128 (1897/98); Lheure, ebenda **12**, 115, (1903/04).

[3]) Vgl. Lheure, Mém. poudr. salp. **12**, 46 (1903/04); Dautriche, ebenda **13**, 272 (1905/06).

[4]) Vgl. Biju-Duval, Mém. poudr. salp. **9**, 124 (1897/98); Dautriche, ebenda **17**, 158, (1913/14).

[5]) Über die Eigenschaften der amerikanischen Holzmehldynamite vgl. A. Dupré, Ann. rep. insp. expl. **12**, 21 (1887). Über die Dynamite an der pazifischen Küste vgl. Symmes; Chem. eng. **5**, 364 u. 420 (1907).

Nach Stillman[1]) wurden beim Bau des Panamakanals „Atlas powder B+ und C+" verwendet von der Zusammensetzung:

	Atlas Powder B+ Proz.	Atlas Powder C+ Proz.
Nitroglycerin	61,1	45,7
Salpeter	21,6	40,9
Holzmehl	14,1	10,5
Magnesia	3,0	—
Kalk	—	1,9
Feuchtigkeit	0,2	1,0

Vulcan-powder enthält:

30,0 Proz. Nitroglycerin,	7,0 Proz. Schwefel,
52,5 „ Natronsalpeter,	10,5 „ Holzkohle,

während ein 20proz. „Nitroglycerindynamite"[2]) aus

20 Proz. Nitroglycerin,	15 Proz. Holzmehl,
63 „ Natronsalpeter,	2 „ Calciumcarbonat

besteht.

Auch Chlorate und Perchlorate hat man als Zusatz zu Dynamiten wiederholt vorgeschlagen[3]) und verwendet (s. auch S. 314).

e) Schwer gefrierbare Dynamite werden in Deutschland wenig gebraucht, weil die zur Verhinderung des Gefrierens vorgeschlagenen Mittel, soweit sie wirksam sind, die Sprengkraft abschwächen (s. auch S. 293 u. 308). Dagegen werden in Österreich hergestellt und als schwer gefrierbar bezeichnet:

	„Dynamit I N (schwer frierbar)" Proz.	„Dynamit II N (schwer frierbar)" Proz.
Nitroglycerin	55,0	38,5
Kollodiumwolle	2,0	1,5
Nitrotoluol	10,0	8,0
Natronsalpeter	24,0	43,7
Holzmehl	8,0	4,2
Roggenmehl	—	3,1
Soda	0,5	0,5
Caput mortuum	0,5	—
Kienruß	—	0,5

Ferner wird noch ein „Dynamit III N (schwer frierbar)" gefertigt.

---

[1]) Weaver, „Notes etc." 1912, p. 155.

[2]) Hall u. Howell, Bur. of mines, Bull. **59** (1913); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 250 (1917).

[3]) Brain, Brit. Pat. 2984 (1873); Engels, Wagn. Jahresber. **25**, 423 (1879); Nobel, D. R.-P. Nr. 36872 (1885); Brit. Pat. 5331 (1886); Bowen, Brit. Pat. 21482 (1903); Hargreaves u. a., Brit. Pat. 6353 (1904); Chamant, Franz. Pat. 427188 (1910).

Auch in Frankreich sind einige sogenannte schwer gefrierbare Dynamite, die Dinitrotoluol[1]) und Dinitroglykol[2]) enthalten, zugelassen:

	Gomme AT Proz.	Gomme BT Proz.	Gélatinée T Proz.	Dynamites au nitroglycol extra forte Proz.	Dynamites au nitroglycol au potasse Proz.	Dynamites au nitroglycol 1 A Proz.	Dynamites au nitroglycol 1 B Proz.
Nitroglycerin	85	75	50,0	73,5	66,4	51,2	46,0
Dinitroglykol	—	—	—	18,5	16,6	12,8	11,5
Nitrocellulose	8	5	3,0	8,0	5,0	3,0	2,5
Dinitrotoluol	7	8	7,0	—	—	—	—
Kalisalpeter	—	10	34,0	—	10,0	—	32,0
Natronsalpeter	—	—		—	—	24,0	—
Cellulose	—	2	5,8	—	2,0	8,0 (Holz)	8,0
Ocker	—	—	0,2	—	—	—	—
Magnesia	—	—	—	—	—	1,0	—

Weiter werden dort zwei Dinitroglycerinsprengstoffe mit Kalisalpeter, Holz- und Curcumamehl hergestellt[3]).

Schließlich enthält das schweizerische Gelatinetelsit[4]) 10 bis 15 Proz. Dinitrotoluol oder „flüssiges Trinitrotoluol" neben 22 Proz. Nitroglycerin.

4. Schlagwettersichere Sprengmittel[5]).

Allgemeines. Die Theorie der schlagwettersicheren Sprengmittel und die Bedingungen, an die diese gebunden sind, sind bereits S. 81 ff. entwickelt worden. Von den in Frage kommenden Sprengstoffen werden

[1]) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **14**, 190 (1906/1907).

[2]) Vgl. Dautriche, ebenda **14**, 185 (1906/07).

[3]) Vgl. Dautriche, ebenda **16**, 72, 214 (1911/12).

[4]) Vgl. Stettbacher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 406 (1918).

[5]) Vgl. die Literatur in Anm. 5, S. 81; ferner über Schlagwettersicherheit und Zusammensetzung der deutschen Sprengstoffe: Lohmann, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwes. **35** (1887); **37** (1889); **39** (1891); Glückauf **29** (1893); **30** (1894); Winkhaus, Glückauf **31** (1895); **32** (1896); Heise, ebenda **33** (1897); **34** (1898); Beyling, ebenda **39** (1903) u. f. bis **45** (1909); Blochmann, Der Bergbau **18**, Nr. 46 (1905); der französischen: Auzenat, Le spectateur militaire **43**, 21 ff. (1901) (nur Zusammensetzung); der englischen: Explosives in coal mines orders v. 20. Dez. 1902, nach Chem. Ind. **26**, 532 (1903); vom 17. Dez. 1906 u. vom 1. Sept. 1913, nebst Ergänzungen vom 10. Febr., 1. März u. 7. April 1914; der belgischen: Watteyne, Denoël, Breyre, Stassard u. Bolle, Ann. mines Belg. 1896—1912, insbesondere **5**, 659 (1900); **10**, 1039 (1905); **12**, 337 (1907); **13**, 1097 (1908) u. **16**, 579 (1911); ferner Gody, „Matières etc.", p. 701; der amerikanischen: Hall, Bur. of mines, Miners circular **6** (1912) (Einteilung und Aufzählung ohne Zusammensetzung). Über die Entwickelung der schlagwettersicheren Sprengstoffe vgl. Lewes, Journ. roy. soc. arts **61**, 521 (1913).

diesen Bedingungen am leichtesten die Ammonsalpetersprengstoffe gerecht. Aber auch die Dynamite können in hervorragendem Grade wettersicher werden, wenn man ihnen Stoffe beimengt, welche die Explosionstemperatur und Brisanz erniedrigen (Ammonsalpeter, anorganische Salze, organische kohlenstoffreiche Verbindungen, wie Getreide- und Holzmehl, höhere Kohlenwasserstoffe [1]), fettsaure Salze [2]) usw. Sehr wirksam sind in dieser Hinsicht Chloride [3]) und Oxalate [4]) der Alkalien. Mit besonderer Vorliebe werden die Oxalate, und zwar fast ausschließlich in England [5]) verwendet. Aber auch Carbonate, Sulfate und andere kristallwasserhaltige Salze, mitunter auch Sauerstoffträger [6]), wirken günstig [7]).

Man nennt die schlagwettersicheren Sprengstoffe mitunter auch ganz allgemein „Sicherheitssprengstoffe". Diese Bezeichnung wird jedoch auch für die handhabungssicheren Sprengstoffe gebraucht und ist ursprünglich auch hauptsächlich auf diese angewendet worden. Es erscheint daher zweckmäßig, nur zwischen „handhabungssicheren" und „schlagwettersicheren" Sprengstoffen zu unterscheiden, nicht aber den auf dem VI. internationalen Congreß in Rom 1906 gemachten Vorschlag zu befolgen, nach dem nur die handhabungssicheren Sprengstoffe als „Sicherheitssprengstoffe" zu bezeichnen seien [8]). Auch von dem Gesichtspunkte aus, daß der Begriff „Handhabungssicherheit" sehr dehnbar ist, ist der letztere Vorschlag nicht angebracht.

In Frankreich nennt man die schlagwettersicheren Sprengstoffe „explosifs de sûreté", in England „permitted" im Gegensatz zu den zur Fabrikation und Einfuhr überhaupt zugelassenen „authorised explosives" [9]); in Belgien „explosifs antigrisouteux" und, wenn sie

---

[1]) Belg. Pat. 160 093 (1901).

[2]) Belg. Pat. 160 613 (1902).

[3]) Bichel, D. R.-P. Nr. 175 391 (1902); Brit. Pat. 28 245 (1902); 5791 (1903) (Chlorammonium neben Nitraten). Ferner Brit. Pat. 13 531 (1903) (Chlornatrium und Chlorkalium).

[4]) Schöneweg, Brit. Pat. 4713 (1887); 1591 (1888); Greaves u. Hann, Brit. Pat. 24 847 (1895); Wetter, Brit. Pat. 14 585 (1902) (Ammonoxalat); D. R.-P. Nr. 183 799 (1902) (Kupferoxalat); Belg. Pat. 164 398 (1902) (Oxalat neben fettsauren Salzen); Escales, „Ammonsalpetersprengstoffe", Leipzig, 1909, S. 73

[5]) P. Dupré, The analyst **30**, 266 (1905); **31**, 213 (1906).

[6]) v. Dahmen, D. R.-P. Nr. 8987 (1895) (Chromate und Bichromate für Ammonsalpetersprengstoffe); Frank, D. R.-P. Nr. 96 797 (1895) (Permanganat); ferner D. R.-P. Nr. 97 852 (1896) (Chromate, Bichromate, Permanganate für Carbonite); D. R.-P. Nr. 99 450 (1895) (Superoxyde); Bielefeldt, Brit. Pat. 20 216 (1906) (Kaliumperchlorat); Walker, D. R.-P. Nr. 185 363 (1906) (Vorlagepatrone).

[7]) Über den Einfluß von Sauerstoffträgern auf die Detonationsempfindlichkeit der französischen Bergwerkssprengstoffe vgl. Lheure, Mém. poudr. salp. **12**, 14 (1903/04).

[8]) Vgl. auch die Entscheidung des Oberlandesgerichts Celle im „Donaritprozeß", Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 217 (1913); Waff., Sprengst. u. Mun. **8**, 171 (1913).

[9]) Vgl. u. a. Rubin, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 21 (1909).

schlagwetter- und kohlenstaubsicher sind, „explosifs S. G. P.“ (sécurité-grisou-poussière), während in den Vereinigten Staaten der Ausdruck „permissible explosives“ gebraucht wird.

Nach ihren Hauptbestandteilen kann man die schlagwettersicheren Sprengmittel einteilen[1]) in:

1. Schlagwettersichere Nitroglycerinsprengstoffe,
   a) Wetterdynamite,
   b) Carbonite,
   c) schlagwettersichere Gelatinedynamite,
2. schlagwettersichere Ammonsalpetersprengstoffe,
3. schlagwettersichere Chlorat- und Perchloratsprengstoffe,
4. schlagwettersichere Schwarzpulversprengstoffe.

Im folgenden werden zunächst nur die schlagwettersicheren Nitroglycerinsprengstoffe besprochen werden, während die schlagwettersicheren Ammonsalpeter-, Chlorat-, Perchlorat- und Schwarzpulversprengstoffe bei den entsprechenden Klassen behandelt sind.

Produktion. Der ungeheure Aufschwung, den der Verbrauch an schlagwettersicheren Sprengstoffen in den letzten 20 Jahren genommen hat, kennzeichnet am besten das Bedürfnis. Während die Produktion in Deutschland nach Will[2]) im Jahre 1890 noch unerheblich war, betrug sie

im Jahre 1909	10 000 000 kg,
1911	15 000 000 „

In Großbritannien[3]) war der Verbrauch an „permitted explosives“ (ausschließlich Bobbinit, s. S. 113)

im Jahre 1909	3 349 000 kg,
1911	3 792 000 „

In Frankreich wurden im Jahre 1905 etwa 1 033 500 kg Favier-Sprengstoffe (Typ N, s. S. 335), im Jahre 1909 etwa dieselbe Menge neben 600 000 kg Grisoutine mit Ammonsalpeter verbraucht.

In den Vereinigten Staaten[4]), wo bis in jüngster Zeit ein Bedürfnis nach schlagwettersicheren Sprengstoffen wegen der geringen Schürftiefe und damit der Freiheit der Kohlenminen von Wettergasen

[1]) Vgl. u. a. Heise u. Herbst, „Bergbaukunde“, Berlin 1911. Über genauere Einteilung der schlagwettersicheren Sprengstoffe und die Vor- und Nachteile der einzelnen Gruppen vgl. „Report of the departmental committee on Bobbinite“, London 1907.

[2]) Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. 1913, S. 222.

[3]) Vgl. Ann. rep. insp. expl. **34**, 79 (1909); **37**, 82 (1911).

[4]) Ber. d. Zensusamts in Washington 1910, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 37 (1912).

kaum vorhanden war, wurden im Jahre 1901 überhaupt noch keine wettersicheren Sprengstoffe verwendet; im Jahre 1905 war die Produktion noch gering (467 800 kg). Im Jahre 1909 betrug sie bereits 3 967 080 kg, im Jahre 1912 [1]) 8 379 200 kg.

Schlagwettersichere Nitroglycerinsprengstoffe [2]).

Als Nitroglycerinsprengstoffe bezeichnet man solche Sprengstoffe, die erhebliche Mengen Nitroglycerin enthalten [3]). Als erhebliche Mengen sind solche zu betrachten, welche die Sprengwirkung und Brisanz merklich beeinflussen. Dies trifft auf Sprengstoffe mit mehr als 5 Proz. Nitroglycerin zu, die in Deutschland besonderen Beförderungsvorschriften auf der Eisenbahn unterworfen sind.

Die Fabrikation der schlagwettersicheren Nitroglycerinsprengstoffe erfordert dieselben Sicherheitsmaßnahmen wie die der Dynamite.

a) Wetterdynamite [4]).

Die eigentlichen Wetterdynamite, d. h. die früher so bezeichneten Mischungen von Gur- oder Holzmehldynamit mit kristallwasserhaltigen Salzen (s. auch S. 10), spielen, wie bereits S. 86 erwähnt wurde, heute in Deutschland nur noch eine geringe Rolle. In Belgien, wo sie noch vielfach verwendet werden, und auch in Frankreich nennt man diese Sprengstoffe „Grisoutite“ oder auch „Dynamite-grisoutine“.

Das ursprüngliche Wetterdynamit von Müller [5]) und Aufschläger bestand aus etwa

42 bis 52 Proz. Nitroglycerin,
11 „ 13 „ Kieselgur,
47 „ 35 „ Soda oder Magnesiumsulfat.

Das heute [6]) noch in Österreich verwendete Kohlenwetterdynamit besteht aus

52 Proz. Nitroglycerin,
14 „ Kieselgur,
34 „ Kristallsoda.

---

[1]) Fay, Bur. of mines, Techn. pap. **69** (1914).

[2]) Über die Zusammensetzung der französischen Sprengstoffe vgl. Mém. poudr. salp. **7**, *98 (1894/95); **9**, *54 und *247 (1897/98); **11**, *28 (1901). Über die allgemeine Zusammensetzung vgl. Guttmann, Journ. soc. chem. ind. **18**, 6 (1899). Über die Bezeichnung und allgemeine Zusammensetzung der in Deutschland zum Eisenbahnverkehr zugelassenen Dynamite vgl. „Deutscher Eisenbahn-Gütertarif, Teil I, Abt. A vom 1. Jan. 1912, Nachtr. VII, Berlin 1915.

[3]) Vgl. Anm. 8, S. 302.

[4]) Vgl. auch Mayer, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **37**, 61 ff. (1889); Hohmann, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, S. 97.

[5]) Brit. Pat. 12 424 (1887); Belg. Pat. 78 865 (1887).

[6]) Berg- u. hüttenm. Jahrbuch **63**, 73 (1915).

Die belgischen Sprengstoffe sind folgendermaßen zusammengesetzt:

	Grisoutite Proz.	Grisoutine II Proz.	Dynamite (Forcite) antigrisouteuse V Proz.
Nitroglycerin	44	44	44
Magnesiumsulfat	44	—	—
Natriumsulfat	—	44	44
Cellulose	12	—	12
Holzmehl	—	12	—

Ganz ähnliche Zusammensetzung wie Grisoutite haben drei französische auch als „Dynamite-grisoutite" bezeichnete Sprengstoffe[1]):

	Dynamite-grisoutite		Dynamite No. 2 F
	D Proz.	E Proz.	Proz.
Nitroglycerin	42	42	52
Magnesiumsulfat	46	46	—
Bariumsulfat	—	—	33
Holzmehl	12	—	—
Kieselgur	—	12	15

In den Vereinigten Staaten nennt man die Gruppe der Wetterdynamite „hydrated explosives" und die einzelnen Sprengstoffe: Giant coal mine powder No. 6, 7 und 8, Giant low-flame powder und Meteor AXXO.

b) Carbonite.

Die von Bichel eingeführten Carbonite sind Mischdynamite aus Nitroglycerin-, Loh-, Holz- oder Getreidemehl und Kali- oder Natronsalpeter, und zwar bestand das ursprüngliche Carbonit aus

25,0 Proz. Nitroglycerin,
30,5 „ Kalisalpeter,
4,0 „ Barytsalpeter,
40,0 „ Lohmehl,
0,5 „ Soda.

Der Sauerstoffgehalt reicht zur vollständigen Verbrennung nicht aus, die Carbonite entwickeln daher giftige und brennbare Schwaden, sind aber in hervorragendem Maße wettersicher. Zum Unschädlichmachen

[1]) Vgl. Vieille, Mém. poudr. salp. 8, 61 (1895/96) u. 9, *54 (1897/98).

der Schwaden (s. S. 96 f. u. 217) wird ihnen jetzt meist eine geringe Menge (5 Proz.) Kaliumbichromat beigemischt. Da dies in verhältnismäßig grober Form geschieht, so besteht seine Wirkung vermutlich darin, daß es sich erst sekundär an dem Explosionsvorgang (s. S. 53) beteiligt. An Sprengwirkung stehen die Carbonite den Ammonsalpetersprengstoffen nach.

Die Carbonite sind von Bichel[1]) eingehend auf ihre sprengtechnischen und schlagwettersicheren Eigenschaften untersucht worden. Die Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neubabelsberg und die Dynamit-Aktiengesellschaft vormals Nobel & Cie., Fabrik Schlebusch-Manfort[2]), haben eine Untersuchung der in der Bombe entwickelten Explosionsprodukte vorgenommen. Die Ergebnisse der Versuche haben aus den S. 44 ff. angegebenen Gründen nur als Vergleichswerte Gültigkeit.

Die Fabrikation der Carbonite erfolgt durch inniges Vermengen des Salpeters und Mehles nach sorgfältigem Trocknen und Mahlen. Zu der Mischung läßt man dann in besonderen Mischmaschinen das Nitroglycerin in feinem Strahl hinzufließen.

Die Zusammensetzung der in Deutschland jetzt hergestellten Carbonite ist folgende:

	Carbonit[3])		Kohlenfördit	Nobels Wetterdynamit		Kohlencarbonit[4])	Carbonit Ia	Cosilit
	I. Proz.	II Proz.	Proz.	I Proz.	II Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Nitroglycerin	25,0	30,0	25	30	25	25,0	25	30
Kalisalpeter	—	—	—	—	—	34,0	—	—
Natronsalpeter	30,5	24,5	35	31	32	—	30	22,3
Barytsalpeter	—	—	—	—	—	1,0	—	—
Getreidemehl	39,5	40,5	40	30	34	38,5	38	40,5
Holzmehl	—	—	—	6	3	—	—	—
Lohmehl	—	—	—	—	—	1,0	—	—
Kaliumbichromat	5,0	5,0	—	—	—	—	—	—
Soda, Bicarbonat u. ä.	—	—	—	—	—	0,5	7 (Kochsalz)	7,2 (Kochsalz)
Naphthalin	—	—	—	2	—	—	—	—
Alaun	—	—	—	1	5	—	—	—
Vegetab. Öl	—	—	—	—	1	—	—	—

[1]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. **50**, 669 (1902); Glückauf **40**, 1043 (1904).

[2]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 4 ff. (1906).

[3]) Über Prüfung und Zulassung in Rußland vgl. Bokij, Gorny journ. März 1916.

[4]) Über Prüfung in Rußland vgl. Bokij, Gorny journ. 1915, II, S. 212 ff.

Das Wittenberger Wetterdynamit ist ähnlich wie das Carbonit zusammengesetzt. Eine Vereinigung von Carbonit und einer Art von Wetterdynamit stellt das Kohlendynamit von folgender Zusammensetzung dar:

40 Proz. Nitroglycerin,
24 „ Natronsalpeter,
8 „ Holzmehl,
26 „ Schwerspat,
2 „ Kieselgur.

Die Carbonite haben sich auch in anderen Ländern eingeführt. Nach der englischen Sprengstoffliste müssen die betreffenden Sprengstoffe folgendermaßen zusammengesetzt sein:

	Britonite Nr. 2 Proz.	Cambrite Proz.	Kynarkite Proz.	Pitite Nr. 2 Proz.	Super-Kolax Proz.	Tutol Nr. 2 Proz.	Kent Powder Proz.
Nitroglycerin . .	23—25	22—24	24—26	23—25	24,5—26,5	24—26	23—25
Kalisalpeter . .	29—32	26—29	27—29	28—31	24,5—26,5	—	30,5—33,5
Natronsalpeter .	—	—	—	—	—	28—30	—
Barytsalpeter . .	—	3—4,5	2—4	—	4—6	—	—
Holzmehl (bei 100° getrocknet)	33,5—36,5	32—35	33,5—36,5	33—36	26—28	31—34	28—31
Stärke	—	—	—	—	6—8	—	—
Ammonoxalat .	7—9	7—9	4—6	7—9	6—8	—	9—11
Calciumcarbonat	—	0,5	—	—	—	0,5 (Natriumbicarbonat)	—
Kochsalz	—	—	—	—	—	8,5—10,5	—
Feuchtigkeit . .	1,5—5	3,5—6	2—5,5	2,5—5	2—4	2,5—5	3—6

Auf der belgischen Liste stehen: Kohlencarbonite, Securophore III, Colinite antigrisouteuse, Forcite antigrisouteuse No. 3, Minérite, die sämtlich wie das deutsche Kohlencarbonit zusammengesetzt sind. Ein anderes belgisches Carbonit ist Minite aus:

25 Proz. Nitroglycerin,
35 „ Kalisalpeter,
39,5 „ Getreidemehl,
0,5 „ Soda.

In Frankreich sind die Carbonite wegen ihrer unvollständigen Verbrennung (Entwickelung brennbarer Gase) (s. S. 93) nur für Sprengarbeiten allgemeiner Art, nicht für Kohlengruben, zugelassen. Die entsprechenden Sprengstoffe enthalten daher meist mehr Nitroglycerin (30 bis 40 Proz.) und Salpeter (40 bis 52 Proz.) und weniger Mehle (13 bis

20 Proz.) als die Carbonite und werden mit „Dynamite No. 2, 6, 7“ [1]) bezeichnet. Das Kohlencarbonit wird Carbonite B oder Carbite (d'Ablon) genannt [2]).

c) Schlagwettersichere Gelatinedynamite.

Wendet man in den Carboniten statt des flüssigen mit Kollodiumwolle gelatiniertes Nitroglycerin an, so erhält man die Gelatinecarbonite, die somit nicht mehr den Mischdynamiten, sondern den Gelatinedynamiten entsprechen. Die Zusammensetzung dieser Sprengstoffe ist nicht nur wegen der wettersicheren Zusätze, sondern auch aus dem Grunde sehr mannigfaltig, weil sie häufig andere gelatinierbare Stoffe (Leim, Dextrin, Gummiarten) teils zum Ersatz der Kollodiumwolle (s. S. 295), besonders aber zur Erzielung plastischer Eigenschaften [3]), sowie Mittel zur Verhinderung des Gefrierens enthalten. Die zuletzt genannten Mittel lassen sich hier unbedenklich anwenden, da es nicht wie bei den eigentlichen Dynamiten auf große Sprengkraft, sondern in erster Linie auf große Wettersicherheit ankommt. Namentlich wird das Dinitrochlorhydrin viel gebraucht, da man mit diesem Zusatz nicht nur den Zweck der Ungefrierbarkeit, sondern auch den der Wettersicherheit erreicht. Es erfordert nämlich das Dinitrochlorhydrin zur Bindung der bei der Explosion auftretenden freien Salzsäure die Anwesenheit äquivalenter Mengen Natron- oder Kalisalpeter, die die Salzsäure in Form von Chloriden binden. Dadurch wird aber der Zusatz anderer indifferenter Salze nicht nur entbehrlich, sondern es werden auch die Sprengstoffe infolge der feinen Verteilung der so gebildeten Salze besonders wettersicher. Dieselbe feine Verteilung des Alkalichlorids sucht Bichel (s. S. 302, Anm. 3) dadurch zu erzielen, daß er Ammoniumchlorid neben äquivalenten Mengen von Natron- und Kalisalpeter anwendet. Auch hier soll die aus dem Ammoniumchlorid bei der Detonation entstandene Salzsäure gebunden werden.

Die Herstellung dieser Sprengstoffe geschieht wie die der gelatinierten Dynamite. Bei der Bereitung der Leimgelatine löst man den Leim unter Erwärmen im Glycerin auf. Nach dem Erkalten vermag dann die Gelatine bis zur fünffachen Menge Nitroglycerin aufzunehmen, und zwar nehmen weichere Gelatinen mehr Glycerin auf als steife. Am besten verhalten sich solche Gelatinen, die sich nach dem Vermischen mit Nitroglycerin noch leicht mit dem Spatel umrühren lassen. Man erhält dann nach Zusatz des Zumischpulvers, das unter tüchtigem Durchkneten in den Werner-Pfleiderer-Maschinen erfolgt, plastische Sprengstoffe von der gewünschten Konsistenz. Dextrin, Stärke, Kartoffelmehl, Getreidemehl usw. werden gleichfalls vorher mit Wasser aufgelöst oder verkleistert, bevor die übrigen Bestandteile beigemengt werden.

---

[1]) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **12**, 32 u. 51 (1903/04); **15**, 119 (1909/10); **17**, 158 (1913/14).

[2]) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **14**, 176 (1906/07); **15**, 120 (1909/10).

[3]) D. R.-P. Nr. 182030 (1903).

Die einfachsten Sprengmittel dieser Art sind das deutsche Extracarbonit und das Gelatinecarbonit Nr. 1a:

	Extracarbonit Proz.	Gelatinecarbonit Nr. 1a Proz.
Nitroglycerin	35	35
Kollodiumwolle	0,3	1
Kalisalpeter	25,5	—
Natronsalpeter	—	17
Barytsalpeter	4	—
Leimgelatine	—	6
Lohmehl	34,7	—
Getreidemehl	—	36
Soda	0,5	—
Kochsalz	—	5

Auf der englischen Liste steht eine größere Anzahl dieser Sprengstoffe:

	Ardite Proz.	Essex Powder Proz.	Duxite Proz.	Haylite Nr. 1 Proz.	Super-Kolax Nr. 2 Proz.
Nitroglycerin	31—33	22—24	31—33	25—27	27,5—29,5
Kollodiumwolle	0,5—1,5	0,5—1,5	0,5—1,5	0,5—1,5	0,5—1,5
Kalisalpeter	26—28	33—35	—	19—21	15,5—17,5
Natronsalpeter	—	—	27—29	—	—
Barytsalpeter	—	—	—	19—21	4—6
Getreidemehl	—	32—35	—	—	7,5—9,5 (Stärke)
Holzmehl	8—10	—	8—10	12—14	27,5—29,5
Ammoniumoxalat	29—31	—	29—31	10—12	8,5—10,5
Chlorammonium	—	5—7	—	—	—
Vaseline	—	—	—	6—8	—
Feuchtigkeit	2	2—5	2,5	0,5—2,5	3—6

Ein in Frankreich zugelassener Sprengstoff Carbonite A ist ähnlich wie „Carbonite B" (s. oben) zusammengesetzt, enthält aber gelatiniertes Nitroglycerin und keinen Barytsalpeter [1]). Es darf gleichfalls nicht in Kohlengruben verwendet werden.

Viel mehr gebraucht als diese Sprengstoffe werden die eigentlichen wettersicheren Gelatinedynamite mit einem Zusatz von Ammonsalpeter. Man kann sie auch als gelatinierte Carbonite ansehen, in denen der Kali- oder Natronsalpeter ganz oder teilweise durch Ammonsalpeter ersetzt ist. Vorgänger dieser Sprengstoffe sind das Extradynamit Nobels [2]), das Nitroglycerinamidpulver von Gäns [3]) und das in Österreich früher verwendete Dynammon. Extradynamit enthielt

25 und 75 Proz. gelatiniertes Nitroglycerin,
63 „ 23 „ Ammonsalpeter,
12 „ 2 „ Kohle,

1) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **15**, 120 (1909/10).
2) Schwed. Pat. v. 22. Juli 1879.
3) Brit. Pat. 6258 (1886).

Nitroglycerinamidpulver bestand aus Nitroglycerin, Ammonsalpeter, Kalisalpeter und Holzkohle, während das Dynammon früher aus

44,6 Proz. Nitroglycerin,
47,6 „ Ammonsalpeter,
7,8 „ Rotkohle

zusammengesetzt war. Auch für diese Sprengstoffe wird zum Teil der Name „Gelatinecarbonit" gebraucht.

Die wettersicheren „Ammongelatinedynamite", als die man sie ihrer Zusammensetzung nach kennzeichnen kann, sind sehr hygroskopisch, aber sprengkräftiger als die Carbonite. An Wettersicherheit stehen sie diesen meist etwas nach.

Es werden heute in Deutschland hergestellt:

	Gelatinecarbonit Proz.	Wettersicheres Gelatinedynamit (Nobelit) Proz.
Nitroglycerin	25,3	28,0
Kollodiumwolle	0,7	0,7
Gelatine aus { 1 Tl. Glycerin / 3,5 Tle. Leim }	6,9	—
Ammonsalpeter	41,5	39,7
Kochsalz	25,5	17,6
Kartoffelmehl	—	10,0
Holzmehl	—	1,0
Dextrin	—	2,5
Vegetabilisches Öl	—	0,5
Ultramarin	0,1	—

Das Ultramarin verleiht dem Gelatinecarbonit eine blaue Färbung. Das „wettersichere Gelatinedynamit" wird auch Nobelit genannt und ist unter diesem Namen in Rußland zugelassen [1]).

Weitere deutsche Sprengstoffe sind:

	Sicherheits-Gallertedynamit Proz.	Fördit Proz.
Nitroglycerin	32,26	28,00
Kollodiumwolle	1,25	0,75
Gelatine aus { Leim	1,03	1,00
Gelatine aus { Glycerin	4,44	3,00
Natronsalpeter	10,79	—
Ammonsalpeter	22,66	38,25
Mehl	18,00	7,00
Chlorkalium	5,50	18,00
Dextrin	1,03	1,00
Wasser	3,04	3,00

[1]) Vgl. Bokij, Gorny journ. 1916, März.

	Wettersicheres Gelatinedynamit [1]		
	I Proz.	Ia Proz.	II Proz.
Nitroglycerin	40,0	38,0	29,6
Kollodiumwolle	1,0	1,0	0,4
Kalisalpeter	4,0	5,0	6,0
Ammonsalpeter	27,0	25,5	32,0
Roggenmehl	10,0	14,0	17,0
Holzmehl	2,0	—	2,0
Fettsaures Salz	12,5	10,0	10,0
Oxalsaures Salz	—	2,5	—
Flüssiger Kohlenwasserstoff	3,5	4,0	3,0

d) Schwer gefrierbare schlagwettersichere Nitroglycerinsprengstoffe.

1. Mit aromatischen Nitroverbindungen.

	Wettersicheres Gelatinedynamit		Gesilit			Fördit		Salit
	III Proz.	V Proz.	I Proz.	II Proz.	III Proz.	IA Proz.	IC Proz.	Proz.
Nitroglyceringelatine	28,7	32,0	30,75	30,75	32,5	27,0	25,5	12,31
Trinitrotoluol	—	} 5,5 {	—	—	—	—	—	—
Dinitrotoluol	11,0		5,25	5,25	5,25	—	—	8,46
Nitrotoluol	—	—	—	—	—	5,0	3,0	—
Ammonsalpeter	37,0	27,0	—	22,0	22,0	24,0	32,0	53,63
Natronsalpeter	—	—	18,0	—	—	—	—	—
Alkalichlorid	19,3	32,0	7,0	21,0	20,25	37,0 (Kali-)	30,0 (Kali-)	23,08
Mehl	4,0	3,5	—	—	20,0 (Erbsen)	—	2,0	—
Dextrin	—	—	39,0	21,0	—	4,0	2,0	2,52
Glycerin	—	—	—	—	—	3,0	5,5	—

[1] Belg. Pat. 160093 (1901); 160613 (1901); 164398 (1902).

2. Mit Dinitrochlorhydrin.

	Ungefrierbares Gelatinedynamit[1])	Ungefrierbares Nobelit[1])		
		—	A	C
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Nitroglycerin	50,4	22,4	22,4	22,4
Dinitrochlorhydrin	12,6	5,6	5,6	5,6
Kollodiumwolle	2,0	0,7	1,5	1,0
Ammonsalpeter	—	38,9	37,1	41,3
Natronsalpeter	26,2	2,4	2,4	2,3
Nitronaphthalin	—	—	6,0	—
Holzmehl	8,8	—	—	—
Kartoffelmehl	—	—	—	5,0
Kohlenhydrate	—	13,5	—	—
Kochsalz	—	16,0	23,5	18,4
Rüböl	—	0,5	—	—

3. Mit Dinitroglycerin.

	Tremonit			Gelatinedahmenit	
	S	S I	S II	A	B
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Dinitroglyceringelatine	36,0	36,0	34,0	28,0	28,0
Trinitrotoluol (mit 3 bis 4 Proz. Dinitrotoluol)	—	—	2,5	4,5	3,5
Ammonsalpeter	40,9	40,9	26,5	32,0	32,0
Kalisalpeter	—	—	—	2,0	2,0
Natronsalpeter	—	—	—	5,5	4,5
Holzmehl	1,7	1,7	12,0 (Erbsen-)	—	—
Kochsalz (Alkalichloride)	9,4	8,0	25,0	27,5	30,0
Salmiak	—	6,0	—	—	—
Natriumoxalat	12,0	7,4	—	—	—
Naphthalin	—	—	—	0,5	—

e) Andere Sprengmittel anderer Länder.

In Österreich wurde als Dynamit O ein gelatinierter Nitroglycerin-Ammonsalpetersprengstoff hergestellt.

Es besteht aus:

50,0 Proz. Nitroglycerin,
2,4 „ Kollodiumwolle,
44,7 „ Ammonsalpeter,
2,4 „ Roggenmehl,
0,5 „ Kienruß.

[1]) Über Eigenschaften vgl. Hupfer, Der Bergbau **20**, Nr. 43 (1907).

Der Sprengstoff ist wohl nicht genügend wettersicher. Dasselbe trifft auf die noch dort benutzte Ammongelatine [1]) aus:

52 Proz. Dynamitgelatine,
40 „ Ammonsalpeter,
8 „ Mehl

und auch auf zwei neu zugelassene französische Sprengstoffe mit Dinitronaphthalin [2]) zu:

	Nr. 1 Proz.	Nr. 2 Proz.
Nitroglycerin	9,5	19,6
Nitrocellulose	0,2	0,4
Ammonnitrat	79,0	70,0
Dinitronaphthalin	11,3	10,0

Ein weiterer österreichischer Sprengstoff ist das Pannonit [3]), ein Ammongelatinedynamit von der Zusammensetzung:

25,5 Proz. Nitroglycerin,
1,5 „ Kollodiumwolle,
5,0 „ Nitrotoluol,
37,0 „ Ammonsalpeter,
24,0 „ Alkalichlorid (Kalium- oder Natrium-),
4,0 „ Dextrin,
3,0 „ Glycerin,
Caput mortuum als Färbemittel.

Auch in den Vereinigten Staaten [4]) sind ähnliche Sprengmittel eingeführt:

	40grädiges Ammoniumdynamit Proz.	40grädiges Ammoniumdynamit mit Nitroverbindungen Proz.
Nitroglycerin	21,60	16,28
Nitrotoluol	—	4,97
Natronsalpeter	46,04	47,14
Ammonsalpeter	18,86	18,78
Holzmehl u. a.	5,45	2,84
Calciumcarbonat	1,44	—
Zinkoxyd	0,88	0,62
Schwefel	4,85	2,84
Stärke	—	3,79
Vaselin	—	0,81
Feuchtigkeit	0,88	1,93

[1]) Berg- u. hüttenm. Jahrb. **63**, 74 (1915).
[2]) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **17**, 173 (1913/14).
[3]) Berg- u. hüttenm. Jahrb. **63**, 74 (1915).
[4]) Hall u. Howell, Bur. of mines, Bull. **59** (1913); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 250 (1917).

In der neuen englischen Liste sind sehr wenige dieser Sprengstoffe vertreten. Während in der früheren Liste eine große Auswahl von Gelatinecarboniten enthalten waren, die meist über 50 Proz. Nitroglycerin enthielten und daher wohl nach der früheren englischen Vorschrift, nicht aber nach der neueren, die der kontinentalen angepaßt ist, wettersicher waren, sind in die seit dem 1. März 1913 gültige Liste nur Syndite, Monarkite und Monobel Nr. 1 aufgenommen. Später (1916) sind dann noch Dynobel 3 und 4 und Super-Cliffite 1 und 2 hinzugekommen:

	Syndite	Monarkit	Monobel I	Dynobel		Super-Cliffite	
				Nr. 3	Nr. 4	Nr. 1	Nr. 2
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Nitroglycerin	10—12	11—13	7,5—9,5	14—16	14—16	8,5—10,5	8,5—10,5
Kollodiumwolle	0,1—0,3	0,5	—	je 0,25—0,75			
Trinitrotoluol, Dinitrotoluol, Dinitrobenzol	—	—	—	0,5—2,5	2—4	—	—
Ammonsalpeter	45—49	48—51	66—70	51—54	44—47	57—60	57,5—60,5
Natronsalpeter	7—9	6,5—8,5	—	—	—	—	—
Holzmehl	—	—	7—9	4—6	4—6	4,5—6,5	4,5—6,5
Stärke	2—5	3—5	—	—	—	—	—
Ammonoxalat	—	—	—	—	—	9—11	4—6
Natriumchlorid	26—28	23—26	14—16	24—26	23—31	14—16	18,5—20,5
Magnesiumcarbonat	—	—	—	1	1	—	—
Vaselin	—	1,5—2,5	—	—	—	—	—
Glycerin	2—5	—	—	—	—	—	—
Feuchtigkeit	2	2	2	2	2	0,5—2,5	0,5—2,5

Ähnlich den englischen Gelatinecarboniten zusammengesetzt sind folgende in Rußland [1]) zugelassene Sprengstoffe:

	Nowonobelit		Nobelit VIII	Gallertcarbonit V
	B	C		
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Gelatiniertes Nitroglycerin	11,5	12,0	12,0	9,8
Ammonsalpeter	47,0	50,0	54,0	49,3
Natronsalpeter	4,0	3,0	—	9,8
Glycerin	3,5	4,0	4,0	6,8
Kartoffelmehl	6,5	6,0	6,0	4,9
Chlornatrium	22,0	20,0	20,0	19,4
Talkum	6,0	5,0	4,0	—

Eine besondere Klasse bilden die englischen Nitroglycerin-Kaliumperchloratsprengstoffe [2]), die 20 bis 35 Proz. Nitroglycerin und 25 bis 40 Proz. Kaliumperchlorat enthalten:

[1]) Vgl. Bokij u. Skotschinsky, Gorny journ. **2**, 212 ff. (1915) (Lagerversuche auf Hygroskopizität).

[2]) Sayers, Wilson u. Thornburn, Brit. Pat. 26239 (1910); Amer. Pat. 995187, 995373—995376 (1911); vgl. auch Addé, D. R.-P. Nr. 313467 (1916).

	Ajax powder Proz.	Dynobel Proz.	Neonal Proz.	Swale powder Proz.
Nitroglycerin	21,5—25,5	31,5—33,5	20,0—22,0	18,0—20,0
Nitrocellulose	0,5— 1,0	0,5— 1,0	0,5— 1,0	0,5— 1,5
Trinitrotoluol	3,0— 4,0	—	0,4	3,0— 5,0
Dinitrotoluol				—
Kaliumperchlorat	36,5—38,5	26,0—28,0	36,0—38,0	36,5—38,5
Holzmehl	9,5—11,5	8,5—10,5	14,0—16,0	8,0—10,0
Ammoniumoxalat	24,0—26,0	28,5—30,5	24,0—26,0	27,0—29,0
Feuchtigkeit	1,5	1,5	2,0	2,0

Auch das in Belgien zugelassene Colinite antigrisouteuse B enthält, wenn auch geringe Mengen Kaliumperchlorat:

36 Proz. Nitroglyceringelatine,
12 „ Trinitrotoluol,
20 „ Ammonsalpeter,
19 „ Getreide- und Holzmehl,
7 „ Magnesiumsulfat,
6 „ Kaliumperchlorat.

Das dem „wettersicheren Gelatinedynamit I“ ähnlich zusammengesetzte Securophore II[1]) ist seit 1909 wegen ungenügender Kohlenstaubsicherheit von der Liste der „Explosifs S. G. P.“ gestrichen, dagegen sind noch als schwer gefrierbare Sprengstoffe das Antigel de sûreté, das Ingelite und das Tremonite I zu erwähnen, die aus:

25 Proz. Nitroglycerin,
15 „ Dinitrotoluol,
20 „ Natronsalpeter,
35 „ Holz- oder Getreidemehl,
5 „ Ammoniumsulfat

bestehen.

Nicht wettersicher ist „Forcite extra“ aus:

64,0 Proz. Nitroglycerin,
3,5 „ Kollodiumwolle,
25,0 „ Ammonsalpeter,
6,5 „ Holzmehl,
1,0 „ Magnesia.

---

[1]) Über Zusammensetzung vgl. Watteyne u. Stassard, Ann. mines Belg. **14**, 1273 (1909).

In diese Klasse gehören auch die französischen „Grisoutines“ [1]):

	„B“ (couche) [2]) oder „12 proz.“ Proz.	„F“ oder „20 proz.“ Proz.	„G“ (roche) [2]) oder „30 proz.“ Proz.
Nitroglyceringelatine	12	20	30
Ammonsalpeter	88	80	70

Die 30 proz. Grisoutine nennt man in Belgien „Grisoutine à l'ammoniaque“. Diese Sprengstoffe werden auch zur Erhöhung der Wettersicherheit mit einem Gehalt von 5 bis 10 Proz. Kalisalpeter [3]) sowie 3 Proz. Kiesselgur [4]) hergestellt.

Abweichend von den gewöhnlichen Grisoutinen zusammengesetzt sind folgende Sprengstoffe:

	Grisoutine [5])		Dynamite [6]) de sûreté
	H Proz.	I Proz.	Proz.
Nitroglycerin	30	12	9,9
Nitrocellulose	3	1	0,1
Ammonsalpeter	67	87	70,2
Ammontrinitrokresylat	—	—	19,8

und die neuerdings zugelassenen schwer gefrierbaren „Grisoutines au dinitroglycol“:

	Grisoutine [7])		Grisoutine mit Tetryl [8])	
	G Proz.	B Proz.	roche Proz.	couche Proz.
Nitroglycerin	23,28	9,41	12,0	6,0
Dinitroglykol	5,82	2,33	3,0	1,5
Nitrocellulose	0,9	0,24	0,5	0,25
Ammonsalpeter	70,0	88,0	69,0	83,0
Kalisalpeter	—	—	5,0	4,5
Tetranitromethylanilin	—	—	10,0	4,25
Natriumcarbonat	—	—	0,5	0,5

[1]) Vgl. Biju-Duval, Mém. poudr. salp. **9**, 134 (1897/98); Lheure, ebenda **11**, 51 (1901); **12**, 123 (1903/04); Dautriche, ebenda **15**, 188 (1909/10). Über Entzündlichkeit mit und ohne Kohlenstaub vgl. Dautriche, Ann. des mines [10] **12**, 155 (1907); Mém. poudr. salp. **14**, 5 (1906/07). Vgl. auch Anm. 3, S. 334.

[2]) Während des Weltkrieges auch in Rußland zugelassen, vgl. Bokij, Gorny journ. 1915, II, S. 212 u. März 1916.

[3]) Vgl. Vieille, Mém. poudr. salp. **7**, 143 (1894); Lheure, ebenda **10**, 291 (1899/1900); **11**, 50 (1901); Dautriche, ebenda **15**, 175 (1909/10); **16**, 217 (1911/12).

[4]) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **13**, 271 (1905/06).

[5]) Vgl. Biju-Duval, ebenda **9**, 128 (1897/98).

[6]) Vgl. Biju-Duval, ebenda **9**, 127 (1897/98).

[7]) Vgl. Dautriche, ebenda **16**, 72 (1911/12).

[8]) Vgl. Dautriche, ebenda **17**, 175 (1913/14).

Ein wahrscheinlich wettersicherer französischer Dinitroglycerinsprengstoff[1]) besteht aus:

35,0	Proz.	Dinitroglycerin,
0,7	„	Nitrocellulose,
38,4	„	Ammonnitrat,
2,5	„	Trinitrotoluol,
2,0	„	Cellulose,
12,0	„	Natriumoxalat,
9,4	„	Chlorammonium.

Hier können auch die in den Vereinigten Staaten hergestellten wettersicheren Sprengmittel mit Nitrostärke erwähnt werden. Man faßt sie unter der Bezeichnung „organic nitrates" zusammen und nennt sie „Trojan coal powder". Ihre nähere Zusammensetzung ist in der Literatur nicht angegeben.

5. Ammonsalpetersprengstoffe[2]).

Ammonsalpeter (Ammoniumnitrat), $NH_4.NO_3$.

Die Möglichkeit exothermischer Umsetzung, die vollständige Vergasbarkeit, die chemische Beständigkeit bei niederen Temperaturen, die große Handhabungs- und Wettersicherheit der daraus hergestellten Sprengstoffe machen das Ammoniumnitrat als Grundstoff für Sprengmittel besonders geeignet.

Wie Berthelot[3]) nachgewiesen hat, tritt eine explosive Zersetzung des Ammonnitrats erst bei höheren Temperaturen (über 300°) ein, beim Erwärmen auf niedere Temperaturen findet dagegen eine je nach der Höhe der Temperatur wechselnde Zersetzung statt.

In feingemahlenem, trockenem und lockerem Zustande läßt sich das Salz mit starken Sprengkapseln zur Detonation bringen[4]). Im Normalbleizylinder gibt es eine Aufbauchung von 165 ccm. Die Übertragung findet aber sehr schwer statt, so daß schon in schwach gepreßtem oder feuchtem Zustande die Detonationsfähigkeit vollständig aufhört. Die Ursache für dieses Verhalten ist in der niederen Detonationstemperatur und kleinen Energie zu suchen (s. S. 85). Setzt man dem Ammonsalpeter geringe Mengen organischer Substanzen zu, die auf Kosten des bei der Detonation gebildeten freien Sauerstoffs verbrennen, so wird die Detonations-

---

[1]) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **16**, 186 (1911/12).

[2]) Literatur: Blochmann, Der Bergbau **18**, Nr. 47 (1905); Escales, „Ammonsalpetersprengstoffe", Leipzig 1909.

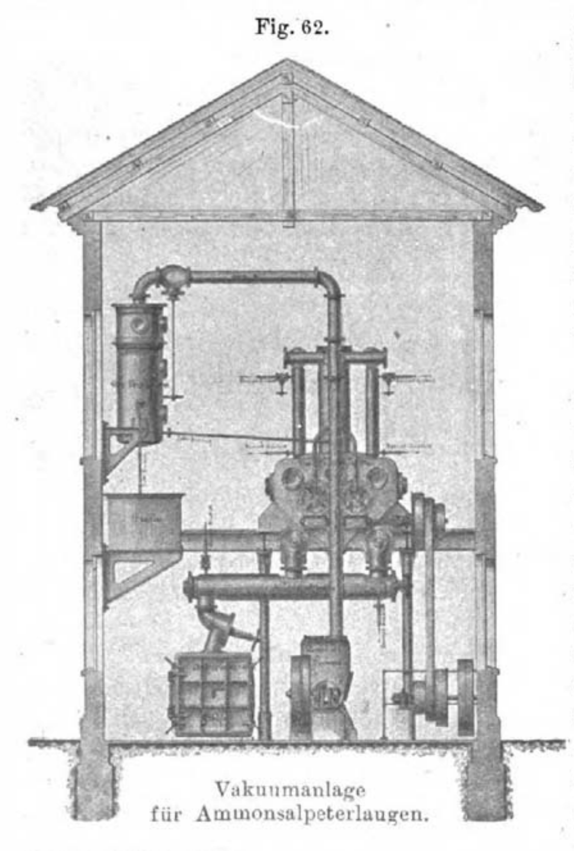
[3]) Berthelot, „Sur la force etc." **2**, 183; Ann. chim. phys. [5] **20**, 264 (1880).

[4]) Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas **10**, 127 (1891); Lheure, Ann. d. mines [10] **12**, 177 (1907).

temperatur und damit auch die Detonierbarkeit erhöht. Durch Zusatz von Kohle[1]) und anderen leicht brennbaren Stoffen (z. B. Pockholzmehl u. a.) dagegen wird die Entzündlichkeit begünstigt (s. S. 320 u. 340).

Ein Nachteil bei der Verwendung ist die große Hygroskopizität des Salzes. Seine Korngröße[2]) spielt nicht nur in dieser Hinsicht, sondern auch insofern eine Rolle, als die Dichte und die Detonationsfähigkeit der daraus hergestellten Sprengstoffe davon abhängig ist. Allzu feiner Ammonsalpeter läßt sich nicht nur sehr schwer verarbeiten, da er leicht, namentlich beim Trocknen, zusammenbackt, sondern er bewirkt auch eine schlechte Detonationsübertragung.

Fig. 62.



Vakuumanlage für Ammonsalpeterlaugen.

Die Fabrikation[3]) des Ammonsalpeters ist von den meisten größeren Sprengstoffabriken aufgenommen worden, weil sie eine gute Ausnutzung der beim Denitrieren erhaltenen verdünnten Salpetersäure[4]) ermöglicht. Man sättigt die verdünnte Salpetersäure[5]) entweder mit Ammoniakwasser[6]) oder mit gasförmigem Ammoniak. Das Fabrikationsverfahren mit gasför-

[1]) Vgl. z. B. Dautriche, Ann. d. mines [10] **12**, 155 u. 161 (1907); Mém. poudr. salp. **14**, 17 u. 21 (1906/07).

[2]) Über Herstellung von Ammonnitrat in Körnerform vgl. Amer. Pat. 448361 (1891); 1131361 (1912); D. R.-P. Nr. 304912 (1917).

[3]) Über Patentliteratur seit 1888 vgl. Oelker, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **9**, 81 (1914). Über Herstellungsverfahren und Kostenberechnung vgl. Scott, Chem.-Ztg. **42**, 74 (1918). Für Großbritannien vgl. Journ. soc. chem. ind. **38**, 368 R. (1919).

[4]) Vgl. auch Rudeloff, D. R.-P. Nr. 166427 (1904) (Kondensation der Denitriergase mit Ammoniakwasser).

[5]) Über Verwendung nitroser Gase vgl. D. R.-P. Nr. 302034 (1915).

[6]) Über die Fabrikation in Frankreich vgl. Bruneau, Mém. poudr. salp. **3**, 40 (1890); Morin, ebenda **7**, 76 (1894); Loiseau, ebenda **9**, 58 (1897/98) (Einrichtung und Apparate).

migem Ammoniak, das aus Gaswasser oder aus Ammonsalzlösungen und Kalk abgetrieben wird, ist von Guttmann („Die Industrie usw.", S. 40 ff.) beschrieben worden [1]). In größerem Maßstabe gewinnt man Ammonsalpeter durch doppelte Umsetzung aus Ammoniaksalzen und Natron- [2]) oder Kalksalpeter, den man auf elektrischem Wege oder auch aus Natronsalpeter und Chlorcalcium herstellt, oder schließlich nach Art des Ammoniaksodaprozesses [3]).

Das Eindampfen der Ammonnitratlaugen geschieht in offenen Pfannen oder im Vakuum. Eine Vakuumanlage der Firma Emil Passburg in Berlin ist in Fig. 62 abgebildet. Gerade die Art des Eindampfens ist aber auf die oben erwähnte Kornform von großem Einfluß. So liefert die Vakuumeindampfung ein sehr feines, die offene Eindampfung ein mehr oder weniger grobes Produkt.

Die Produktion betrug in Deutschland

im Jahre	1906		757 t
	1910		3 632 „
	1914	etwa	10 000 „
	1915	„	35 000 „
	1916	„	69 830 „
	1917	„	125 000 „
	1918	„	140 000 „

In Großbritannien soll sie im Weltkriege bis zu 3000 t in der Woche betragen haben.

Allgemeine Eigenschaften.

Ursprünglich als Ersatz für den Kalisalpeter [s. S. 3 [4])] und auch für Schwefel [5]) im Schwarzpulver vorgeschlagen ist das Ammonnitrat von Norrbin und Ohlsson (s. S. 10) in die Sprengtechnik eingeführt worden. Erst das Bedürfnis nach schlagwettersicheren Sprengmitteln hat jedoch in der Mitte der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts dem Ammonsalpeter trotz seiner großen Hygroskopizität das Übergewicht verschafft, das er heute gegenüber anderen Grundstoffen für Bergwerkssprengmittel besitzt.

---

[1]) Über technische Schwierigkeiten beim Eindampfen der Ammonnitratlösungen vgl. Bosch, Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 368 (1918).

[2]) Vgl. Fairley, Journ. soc. chem. ind. **16**, 211 (1897); D. R.-P. Nr. 271 518 (1911); Naumann, D. R.-P. Nr. 166 746 (1903); Chem. a. met. eng. **20**, 320 (1919); ferner D. R.-P. Nr. 294 991 (1916) (Umsetzung aus Ammonsulfat).

[3]) Vgl. auch Le Chatelier u. Bogitsch, Compt. rend. **161**, 475 (1915) (Erleichterung des Abfiltrierens des Kalksulfats). Über die Durchführung des Kristallisationsprozesses in den Vereinigten Staaten vgl. Esten Bolling, Chem. a. met. eng. **20**, 401 (1919).

[4]) Vgl. auch Sprengel, Journ. chem. soc. **26**, 796 (1873).

[5]) Gaens, D. R.-P. Nr. 37 631 (1885); Brit. Pat. 14412 (1885), 6258 (1886); vgl. auch Abel, Chem. news **61**, 142 (1890).

In zweiter Linie hat zu diesem Übergewicht die große Handhabungssicherheit beigetragen, die es ermöglicht, die Ammonsalpetersprengstoffe ohne jede Einschränkung zu befördern. Die Ammonsalpetersprengstoffe sind meist nur in Berührung mit der Flamme brennbar. Auch gelingt es ohne die Zuhilfenahme einer Sprengkapsel weder durch Wärme noch durch Schlag, die Detonation an freier Luft einzuleiten. Aus diesem Grunde büßen sie auch bei geringen Veränderungen ihrer Dichte, durch Feuchtwerden und nachträgliches Austrocknen, durch Zusammenbacken infolge physikalischer Veränderung der Bestandteile (aromatische Nitroverbindungen) usw. leicht ihre Detonationsfähigkeit ein. Auf diese Weise hart gewordene Patronen müssen vor dem Gebrauch durch Rollen und Drücken mit der Hand wieder weich gemacht werden.

Zur Herbeiführung einer guten Detonierbarkeit wendet man zweckmäßig keine zu hohe kubische Dichte (nicht über 0,9 bis 1,1) und einen großen Patronendurchmesser (30 mm) an und setzt der Mischung in geringen Mengen empfindlichere Stoffe, wie Nitroglycerin, Kollodiumwolle oder Sauerstoffträger [andere Salpeterarten, Kaliumperchlorat, Kaliumpermanganat [1]) usw.] zu, die als Erreger wirken und nicht nur eine bessere Detonierbarkeit, sondern auch eine erhöhte Wettersicherheit (s. S. 87) herbeiführen sollen. In der Tat macht schon ein Zusatz von 5 bis 10 Proz. Kalisalpeter einen sonst nicht sicheren Ammonitratsprengstoff wettersicher. Der Zusatz von Kaliumchlorat ist jedoch wegen der Bildung des selbstzersetzlichen Ammoniumchlorats [2]) nicht zulässig und daher für den Verkehr auf den deutschen Eisenbahnen verboten. Auch der Zusatz von Kaliumpermanganat ist nicht unbedenklich, da, wie Verfasser durch Versuche feststellen konnte, schon bei einem Zusatz von 4 Proz. Permanganat unter Einwirkung von Feuchtigkeit, namentlich in Gegenwart von leicht entzündlichen Substanzen (Pockholzmehl) und von Chlornatrium Selbstzersetzung und sogar Selbstentzündung eintreten kann. Vermutlich ist in einer solchen Selbstentzündung infolge ungleichmäßiger Verteilung des Permanganats in der Sprengstoffmasse die Ursache des Brandes zu suchen, der schließlich zu der folgenschweren Explosionskatastrophe in der Roburitfabrik Witten im Jahre 1906 geführt hat [3]).

Durch die Beimischung von Sauerstoffträgern erreicht man übrigens, wie die französische Commission des substances explosives fest-

---

[1]) Vgl. Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **30**, 634 (1899); Aguillon, Ann. d. mines [9] **16**, 565 (1899).

[2]) Kast, „Anleitung usw.", S. 982; vgl. auch Lheure, Mém. poudr. salp. **12**, 15 (1903/04); Snelling, „Investigations etc.", p. 58, Washington 1912; und im Gegensatz dazu Le Chatelier, Compt. rend. **128**, 1394 (1899), der eine Einwirkung nicht für wahrscheinlich hält, eine Annahme, die aber nicht haltbar ist. Über den Reaktionsvorgang vgl. Salvadori, Ann. chim. appl. **6**, 115 (1916); über die Eigenschaften des Ammonchlorats vgl. Wächter, Journ. f. prakt. Chem. **30**, 321 (1843); Gelhaar, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 106 (1916).

[3]) Vgl. auch Klocke, „Concordia" 1907, S. 337.

gestellt hat[1]), den beabsichtigten Zweck hinsichtlich der Wettersicherheit in vielen Fällen nicht.

Auch der Zusatz von Magnesium und Zink, namentlich in fein verteiltem Zustande (als Staub) in Ammonsalpetersprengstoffen ist gefährlich, da diese schon bei Anwesenheit ganz geringer Mengen von Feuchtigkeit — die eine hydrolytische Spaltung des Ammonsalpeters bewirkt, so daß dieser die Eigenschaften einerseits verdünnter Salpetersäure, andererseits verdünnter Ammoniakflüssigkeit annimmt[2]) — heftig unter starker Temperaturerhöhung reagieren. Die Reaktion wird durch Erwärmen stark beschleunigt.

Die genannten Zusätze, namentlich das Nitroglycerin, erhöhen allerdings auch die Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen. Dies kommt sowohl bei der Prüfung auf Schlagempfindlichkeit unter dem Fallhammer (s. Tabelle 1, S. 22) wie bei der Beschußprüfung zum Ausdruck. So kommt nach Versuchen des Militärversuchsamtes in Kisten verpacktes loses (nicht patroniertes) Donarit durch einschlagende Infanteriegeschosse zur Explosion, während patroniertes Donarit und reine Ammonsalpetersprengstoffe (z. B. Roburit) sich in dieser Hinsicht viel günstiger verhalten. Die Nitroglycerin enthaltenden Ammonsalpetersprengstoffe nähern sich in der Empfindlichkeit gegen Schlag bereits den Chloratsprengstoffen (s. S. 361), in der Unempfindlichkeit gegen Reibung sind sie ihnen aber beträchtlich überlegen.

Allgemeine Zusammensetzung und Beschaffenheit.

Man bezeichnet als Ammonsalpetersprengstoffe solche Sprengmittel, die als vorwiegenden Bestandteil, d. h. mehr als 50 Proz. Ammonsalpeter enthalten. Daneben können brennbare oder explosive Körper organischer Natur, wie Kohle, Pech, Harze, Cellulose, Mehl, aromatische Nitroverbindungen, Nitroglycerin, Nitrocellulose[3]) u. a., oder auch Körper anorganischer Natur, wie Nitrate, Chloride, Sulfate, Metalle usw. vorhanden sein. Nitroglycerin und Nitrocellulose u. a., deren Zusatz die Gefährlichkeit erhöht, dürfen jedoch, wenn die Sprengstoffe den Bedingungen der Handhabungs- und Transportsicherheit genügen sollen, nur in beschränkter Menge (in der Regel nicht mehr als 4 bis 5 Proz.) vorhanden sein. Diese Definition ist sowohl von der deutschen Eisenbahnverwaltung für die zum Stückgutverkehr zugelassenen Ammonsalpetersprengstoffe als auch von dem preußischen Ministerium für Handel und Gewerbe bei der Aufstellung der „Anleitung zu

[1]) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **12**, 14 (1903/04).

[2]) Vgl. auch Emmet, Amer. journ. science (Sillim.) **18**, 255; Hodgkinson u. Bellairs, Journ. soc. chem. ind. **14**, 571 (1895); Smith, ebenda, S. 629; Hodgkinson, ebenda **32**, 519 (1913).

[3]) Über Berechnung der Sprengstoffkonstanten (*f* und *t*) von solchen binären Ammonsalpetergemischen nach der graphischen Methode vgl. Schmerber, Bull. soc. ind. min. [5] **7**, 197 (1915).

Vorschriften über Anlegung und Betrieb von Fabriken zur Herstellung handhabungssicherer Ammoniaksalpetersprengstoffe“ [1]) gewählt worden.

Als Vergleichsmaßstab für die Handhabungssicherheit nach der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung dient das Verhalten von Donarit in der üblichen Zusammensetzung jedoch ohne einen Gehalt an Kollodiumwolle.

Die Ammonsalpetersprengstoffe sind nur dann wettersicher, wenn sie nicht zu große Mengen leicht explodierbarer Bestandteile, wie Trinitrotoluol u. ä., enthalten. Man setzt daher auch ihnen meist die bereits mehrfach genannten Stoffe zu.

Die Beschaffenheit der Ammonsalpetersprengstoffe ist in der Regel pulverförmig. Es werden jedoch auch gelatinöse Sprengstoffe gebraucht. Zum Gelatinieren werden flüssige Nitroverbindungen, besonders aber Dinitrochlorhydrin verwendet. Das letztere darf, wenn die Sprengstoffe im Sinne der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung handhabungssicher sein sollen, nur in 50 Proz. nicht übersteigenden Mengen vorhanden sein und nicht mehr als 10 Proz. Trinitroglycerin enthalten, so daß der Gehalt des Sprengstoffs an Trinitroglycerin höchstens 5 Proz. beträgt.

Auf den Einfluß der Giftigkeit gewisser Zusätze, wie Nitrobenzol, Dinitrobenzol usw., ist schon S. 229 hingewiesen worden. Solche Sprengstoffe mit giftigen Bestandteilen, wie Bellit (s. S. 337), Sekurit [2]) (Flameless powder) und manche Roburitsorten (s. S. 331), sind daher in Deutschland nur ausnahmsweise und kurze Zeit verwendet worden und in Frankreich überhaupt verboten [3]).

Der Übersichtlichkeit halber sollen im folgenden auch diejenigen Sprengstoffe angegeben werden, die erfahrungsgemäß nicht wettersicher sind, wie Donarit und Astralit.

Fabrikation [4]).

Über die Anlage der Fabriken vgl. man die oben erwähnte Vorschrift, die jedoch keine bindende Kraft hat, sondern nur als Anhaltspunkt für die Lokalbehörden bei Genehmigung von Fabrikanlagen dienen soll [5]).

Die Fabrikation der Ammonsalpetersprengstoffe im einzelnen bietet keine Besonderheiten gegenüber anderen Sprengstoffen. Sie richtet sich nach der Beschaffenheit des fertigen Produktes (Pulver, Gelatine usw.) und nach der Art der Bestandteile.

---

[1]) Min.-Bl. d. Hand- u. Gew.-Verw. **11**, 316 (1911); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 412 (1911); Waff., Sprengst. u. Mun. **6**, 260 ff. (1911).

[2]) Brit. Pat. 6664 (1886); Chem. Ind. **11**, 24 (1888).

[3]) Vgl. Auzenat, Le spectateur militaire **43**, 371 (1901).

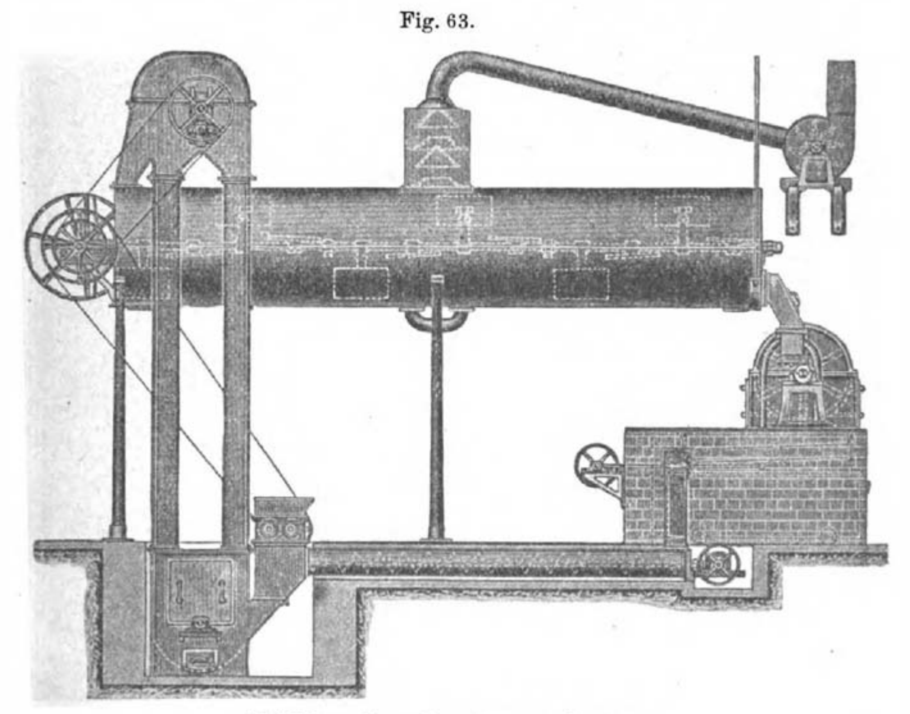
[4]) Vgl. auch Schmerber, Le génie civil **30**, 100 ff. (1896/97) (Verarbeitung, Patronierung, Verpackung).

[5]) Vgl. auch die „Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie“, S. 302, Berlin 1916.

Einer besonderen Vorbereitung bedarf der leicht Feuchtigkeit aufnehmende Ammonsalpeter. Er wird kurz vor der Verarbeitung in sogenannten „Muldentrocknern“, d. h. muldenförmigen, mit Rührflügeln versehenen Apparaten, denen er durch Elevatoren zugeführt wird (siehe Fig. 63), getrocknet.

An Stelle der Muldentrockner verwendet man auch Trommeltrockner, die im Gleichstrom arbeiten. Die im Kalorifer erzeugte Luft wird durch natürlichen Zug und Ventilator durch den Apparat gesaugt. Das

Fig. 63.



Muldentrockner für Ammonsalpeter.

Trockengut passiert infolge dieser Luftbewegung und unterstützt durch im Innern der Trommel angebrachte Transportvorrichtungen die Trockentrommel, um am entgegengesetzten Ende getrocknet auszufallen. Einen solchen Apparat, der von der Maschinenfabrik Petry & Hecking in Dortmund hergestellt wird, zeigt Fig. 64 und 65. Er ist mit einer Vorrichtung versehen, die eine Regulierung der Temperatur ermöglicht.

Die Trockenapparate sind mit einem selbsttätig arbeitenden Fülltrichter für eine gleichmäßige Beschickung ausgestattet, auch werden sie zur Ausnutzung der ausstrahlenden Wärme der äußeren Mulde zweckmäßig mit einer (unbrennbaren) Verschalung versehen.

Nach dem Trocknen muß der Ammonsalpeter, da er beim Liegen in warmem Zustande stark zusammenbackt, auf geeigneten (Walzen-)

Mühlen gemahlen werden. Es kann dies auch gleichzeitig mit dem Vermischen der anderen ungefährlichen pulverförmigen Bestandteile des Sprengstoffs (s. unten) vorgenommen werden.

Aromatische Nitroverbindungen werden, soweit sie nicht schon flüssig sind, in der Regel vorher geschmolzen, worauf dann die anderen

Fig. 64.

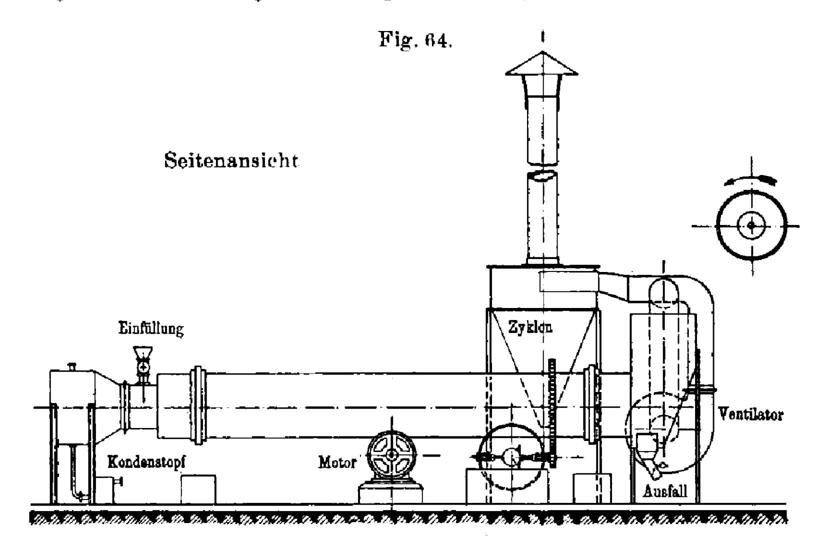
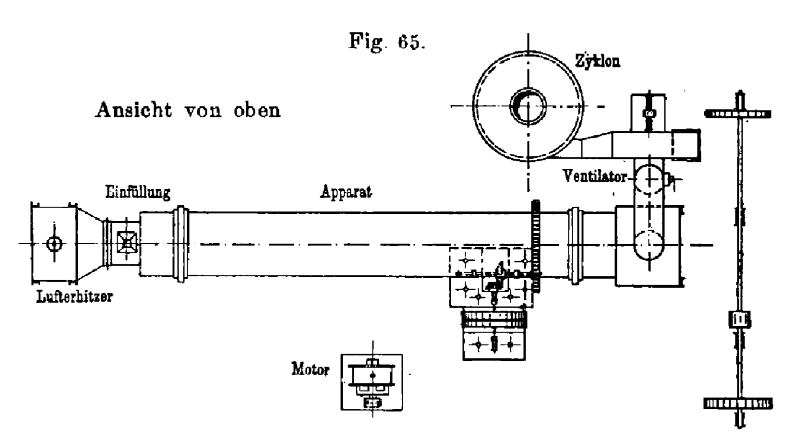


Fig. 65.

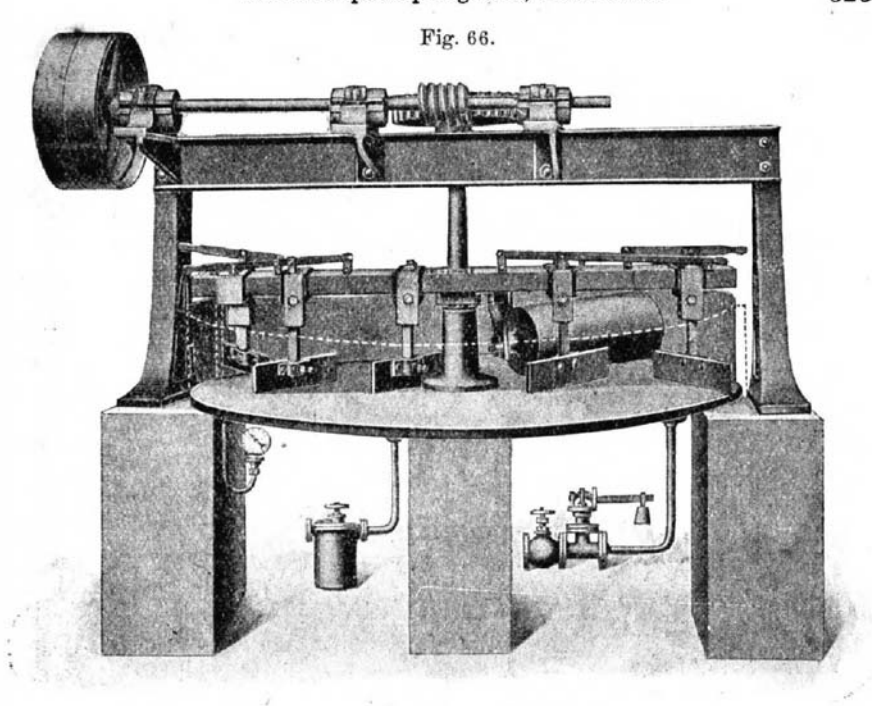


Ammoniaksalpetertrockenanlage mit Lufterhitzer.

Zusatzstoffe, gleichfalls unter Erwärmen, eingerührt werden. Es geschieht dies auf den sogenannten Tellerapparaten, d. h. auf tellerförmigen, durch Dampf erwärmten Mischpfannen von etwa 2 m Durchmesser mit Mahlsteinen nach Art der Kollergänge oder mit (gewöhnlich verkupferten) Walzen (vgl. Fig. 66 und 67).

Nicht detonierbare und nicht schmelzbare Kohlenstoffträger erfordern eine äußerst innige Vermengung mit dem Ammonsalpeter zur Erzielung

Fig. 66.



Tellerapparat, innere Ansicht.

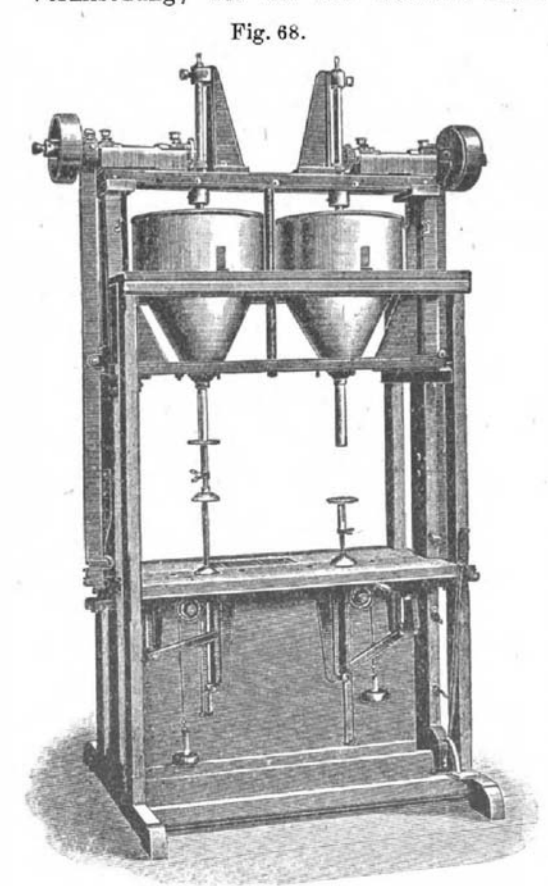
Fig. 67.



Tellerapparat (anderer Konstruktion), äußere Ansicht.

einer guten Detonierbarkeit des Sprengstoffs. Wenn sie in organischen Lösungsmitteln löslich sind, wie z. B. Harze, können sie in gelöster Form auf den Tellerapparaten beigemischt werden, sonst muß die Vermischung, wie bei der Rotkohle des Dynammons, entweder auf trockenem Wege geschehen, was in der nötigen Weise nur durch langdauerndes Läufern oder auf nassem Wege dadurch erreicht werden kann, daß man das bei der Herstellung des Raschits (s. S. 119) und auch des Ammonpulvers (s. S. 176) angewandte Verfahren gebraucht, d. h. den Ammonsalpeter in möglichst konzentrierter wässeriger Lösung mit der Kohle usw. zu einem Brei anrührt und diesen Brei auf heiße rotierende Walzen aufträgt oder vermittelst Düsen in einem heißen Luftstrom zerstäubt.

Fig. 68.



Patroniermaschine für Ammonsalpetersprengstoffe.

Gefährliche Stoffe, wie Nitroglycerin, Perchlorat usw., werden gewöhnlich zuletzt abseits vom Hauptbetrieb in umwallten Gebäuden in Werner-Pfleiderer-Knetmaschinen mit äußerem Antrieb (siehe S. 287) beigemischt. Bei Zusatz von kleineren Mengen (5 bis 10 Proz.) Perchlorat ist diese Vorsicht nicht nötig, wenn man so verfährt, daß man dieses Salz dem Ammonsalpeter vor der Vermengung mit den organischen Stoffen beifügt.

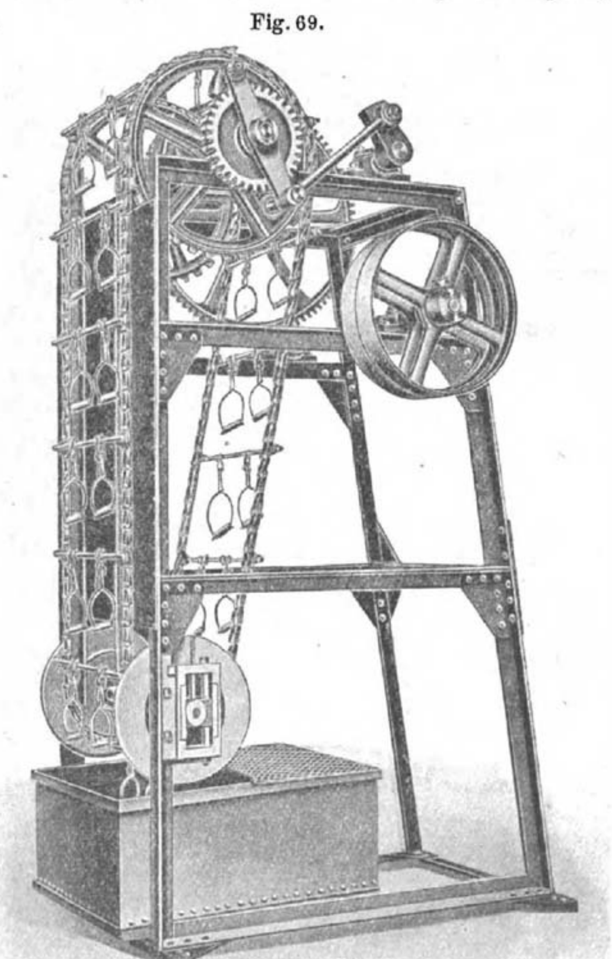
Bei größeren Betrieben nimmt man das Vermischen der trockenen Bestandteile (Holzmehl, Kalisalpeter usw.) mit dem Hauptbestandteil in Kugelmühlen (vgl. Guttmann, „Die Industrie usw.“, S. 171), in mit Rührflügeln versehenen Mischtrommeln [1]) oder auf Siebmaschinen vor.

In Patronenform gebracht werden die Ammonsalpetersprengstoffe mit Hilfe von mechanisch angetriebenen Patroniermaschinen. Eine

[1]) Über zweckmäßige Konstruktion der Mischtrommeln vgl. Küppers, Chem. Apparatur 1918, Heft 9.

solche Patroniermaschine, wie sie von Karl Seemann, Berlin-Borsigwalde, geliefert wird, zeigt Fig. 68. Die Maschine ist für Füllungen von etwa 20 bis 1000 g konstruiert und zeichnet sich durch genaues staub- und verlustfreies Arbeiten aus. Sie stopft den Sprengstoff be-

Fig. 69.

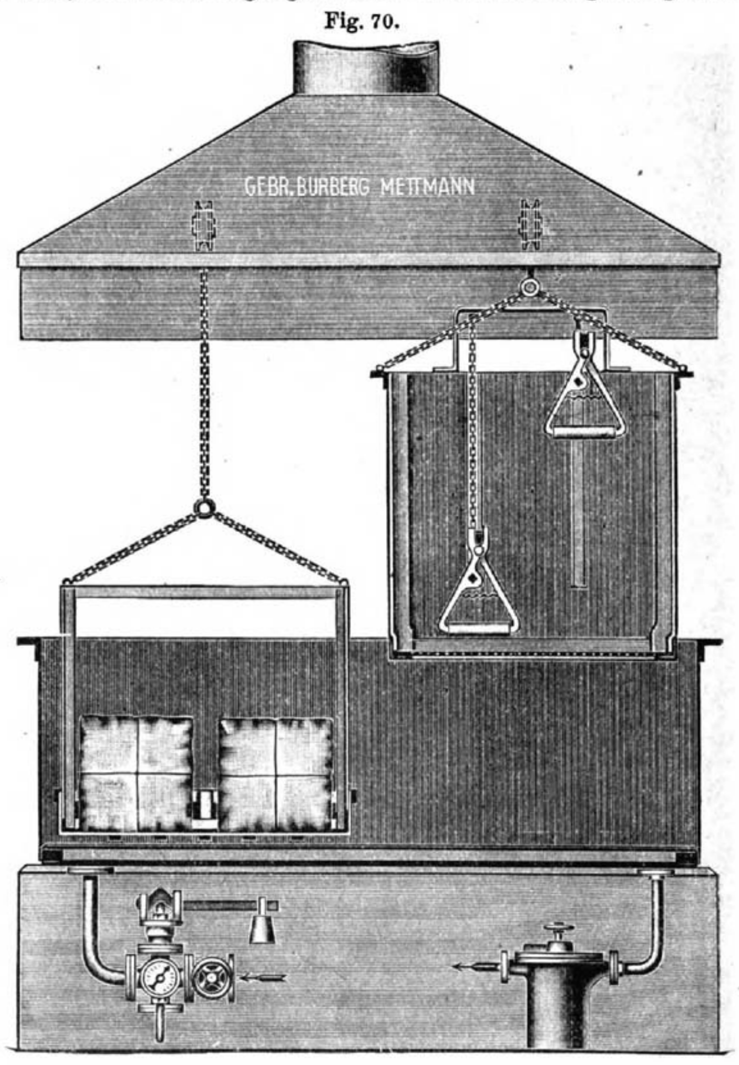


Paraffinierapparat für Patronen.

liebig fest in die Papierpatronen; die Festigkeit der Packungen läßt sich durch Auswechseln von Gewichten leicht regeln. Die Bedienung der Maschine ist sehr einfach und erfolgt derart, daß die zu füllende Papierhülse auf den Trichterschaft gezogen und die Maschine durch einen Druck auf den Fußhebel in Tätigkeit gesetzt wird. Die Maschine füllt nun den Sprengstoff in die Hülse und rückt selbsttätig wieder aus, sobald die gewünschte Sprengstoffmenge abgefüllt ist. Die gefüllten

Patronen brauchen nicht mehr nachgewogen zu werden und können sofort geschlossen werden. Die einzelnen Teile der Maschine, die auf der Abbildung freiliegen, in Wirklichkeit aber mit Schutzverkleidungen versehen sind, sind leicht zugänglich und können schnell gereinigt werden.

Fig. 70.



Paraffinierapparat für Pakete.

Die Maschine wird mit zwei Aufschütttrichtern geliefert, welche getrennten Antrieb haben und vollständig unabhängig voneinander arbeiten.

Die fertigen Patronen werden zum besseren Schutz gegen Feuchtigkeitsaufnahme in eine zweite Papierhülle gesteckt („gebeutelt“), die mit einer geschmolzenen Paraffin-Kolophonmischung gut abgedichtet und vor dem Einbringen in das Bohrloch entfernt wird. Dann werden die

Patronen in Mengen von je $2^1/_2$ kg in Papier eingeschlagen. Die Pakete werden gleichfalls in Paraffin-Kolophonmischung getaucht und in Pappschachteln oder Holzkisten verpackt.

Zwei Paraffinierapparate, der eine für Patronen, der andere für Pakete sind in Fig. 69 und 70 dargestellt.

Verbrauch. Der Verbrauch an Ammonsalpetersprengstoffen betrug in Deutschland im Jahre 1913 etwa 20 000 t. Der Mehrverbrauch im Kriege ergibt sich aus der Statistik S. 319.

Besondere Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung der heute gebrauchten Ammonsalpetersprengstoffe ist außerordentlich mannigfaltig und beständigen Veränderungen unterworfen. Auch der Name und die Bezeichnung wechselt häufig und ist je nach der Fabrik, die den Sprengstoff herstellt, verschieden. Es ist daher nicht möglich, die Sprengstoffe im einzelnen aufzuzählen[1]):

a) Nichtschlagwettersichere Ammonsalpetersprengstoffe.

1. Sprengstoffe mit aromatischen Nitroverbindungen neben organischen Nitraten.

	Donarit[2])		Astralit	Gesteins-		Fulmenit
	—	I		Westfalit I	Siegenit	
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Ammonsalpeter	80,0	67,0	80,0	85,0	77,0	85,0
Trinitrotoluol	12,0	25,0	11,9	8,0	15,0	11,9
Dinitrotoluol	—	—	—	3,0	—	—
Nitroglycerin	} 4,0	4,0	4,0	{ 4,0	4,0	—
Nitrocellulose				{ —	—	0,5
Mehl	4,0	4,0	2,5	—	4,0 (Roggen-)	2,5
Holzmehl	—	—	0,5	—	—	—
Steinkohle	—	—	1,0	—	—	—
Paraffinöl	—	—	0,1	—	—	0,1

Das Donarit, in dem wie in anderen Bergwerkssprengstoffen das für die Ernährung wichtige Getreidemehl durch Holzmehl ersetzt worden war, wurde im Kriege vorübergehend auch zur Herstellung von Pioniersprengmunition und zum Füllen von Granaten benutzt, später trat an seine Stelle, auf Vorschlag des Verfassers, der perchlorathaltige Ammonsalpetersprengstoff Perdit (s. S. 370).

[1]) Über die Bezeichnung und allgemeine Zusammensetzung der in Deutschland zum Eisenbahnverkehr zugelassenen Sprengstoffe vgl. „Deutscher Eisenbahn-Gütertarif, Teil I, Abt. A vom 1. Januar 1912, Nachtrag VII, Berlin 1915.

[2]) D. R.-P. Nr. 129 481 (1899); vgl. auch Österr. Pat. 6273 (1913) (Vermeidung von Strukturänderungen beim Abkühlen).

2. Sprengstoffe mit aromatischen Nitroverbindungen neben anderen Sauerstoffträgern:

	Aldorfit	Neo-astralit [1]	Neu-anagon	Gesteins-westfalit	Siegenit		Gesteinsdahmenit			Pnio-wit A I	Monachit [2]
					—	II [1]	—	S_2	S_5		
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Ammonsalpeter	81,0	80,8	84,5	84,5	82,0	81,0	84,5	70,0	54,5	76,0	81,0
Kaliumperchlorat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,0	—
Nitroglycerin	—	—	—	—	—	1,0	—	—	—	—	—
Kalisalpeter	—	—	1,5	—	—	—	2,5 (Bichromat)	—	—	—	5,0
Natronsalpeter	—	—	—	—	—	—	—	10,0	25,0	—	—
Barytsalpeter	—	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Trinitrotoluol	17,0	16,0	—	—	—	—	—	17,0	17,0	15,0	13,0 („Nitrokörper") (s. S. 352)
Dinitrotoluol	—	—	—	12,0	14,0	14,0	1,0(-benzol)	—	—	—	—
Holzmehl	—	0,2	—	—	—	—	—	2,0	1,0	} 5,0	1,0
Roggenmehl	2,0	—	—	—	4,0 (Pflanzen-)	4,0 (Pflanzen-)	12,0 (Curcuma-)	—	—	}	—
Kartoffelmehl	—	3,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Aluminiumpulver	—	—	5,5	3,5	—	—	—	—	—	—	—
Kohle	—	—	8,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Naphthalin	—	—	—	—	—	—	—	1,0	2,5	—	—

Ebenso wie das Aldorfit ist das ursprüngliche Ammoncahücit zusammengesetzt.

[1]) In Rußland zugelassen, vgl. Bokij, Gorny journ. (1914) III, 90 ff.

[2]) Schultz, Brit. Pat. 19 565 (1907); vgl. auch v. Dahmen, D. R.-P. Nr. 58 682 (1890).

b) Schlagwettersichere Ammonsalpetersprengstoffe.

1. Sprengstoffe mit organischen Nitraten.

	Ammonkarbonit		Newit[1])	Ammon-nobelit	Ammonfördit	
	— Proz.	I Proz.	Proz.	Proz.	— Proz.	I Proz.
Ammonsalpeter	82,0	75,5	78,0	86,0	88,0	85,0
Kalisalpeter	10,0	9,5	5,0	—	—	—
Nitroglyceringelatine	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Mehl	4,0	10,5	5,0	4,0	4,0	4,0
Chlornatrium	—	—	8,0	2,0	—	4,0
Chlorkalium	—	—	—	—	1,0	—
Ammonoxalat	—	—	—	4,0	—	—
Glycerin	—	—	—	—	2,0	2,0
Ruß	—	0,5	—	—	—	—
Diphenylamin	—	—	—	—	1,0	1,0

2. Sprengstoffe mit aromatischen Nitroverbindungen („Ammonite") und wettersicheren Zusätzen.

	Neudahmenit		Neu-west-falit	Rom-perit	Dor-fit[2]) I	Robu-rit[3]) IC	Glückauf		Dor-fit III
	M 50 Proz.	M 55 Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	A I Proz.	A III Proz.	Proz.
Ammonsalpeter	55,8	68,0	70,3	55,5	65,5	72,5	70,4	82,7	66,0
Kalisalpeter	4,5	2,0	—	9,5	5,0	10,0	10,0	—	5,0
Kaliumpermanganat	—	—	—	—	—	0,5	—	—	—
Trinitrotoluol	16,4	10,0	—	12,0	6,0	—	—	—	15,0
Dinitrotoluol	—	—	10,9	—	—	—	—	—	—
Dinitrobenzol	—	—	—	—	—	12,0	1,0	1,0	—
Holzmehl	0,5	—	—	—	—	—	6,4	11,5	—
Getreidemehl	—	3,0	2,0 (Baumwollsaat)	6,0	4,0	—	7,2 (Fenchel)	—	4,0
Chlornatrium	—	—	16,8	7,0	20,0	—	—	—	10,0
Chlorkalium	24,2	15,5	—	—	—	—	—	—	—
Chlorammonium	—	—	—	5,0	—	5,0 (Sulfat)	—	—	—
Kupferoxalat	—	—	—	—	—	—	5,0	4,8	—
Magnesit	—	—	—	5,0	—	—	—	—	—
Koks	0,6	1,5	—	—	—	—	—	—	—

In dieselbe Klasse von Sprengstoffen gehören verschiedene Sorten von Ammoncahücit.

[1]) In Rußland zugelassen, vgl. Bokij, Gorny journ. (1914) III, 90 ff.

[2]) Nicht wettersicher.

[3]) Über die frühere Zusammensetzung der verschiedenen Roburitsorten vgl. Roth, D. R.-P. Nr. 39 511 (1886); Frank, D. R.-P. Nr. 96 797 (1895) (Permanganatzusatz); Georgi, Civiling. 1896, S. 82; Klocke, Concordia 1907, S. 100; Glückauf **43**, 337 (1910); ferner ebenda **36**, 434 (1903); Remy, Chem.-Ztg. **31**, 29 (1907).

3. Gemischte Sprengstoffe (mit organischen Nitraten und aromatischen Nitroverbindungen).

	Wetter-astralit	Wetterfulmenit			Kohlenwestfalit	
					I	IV
	Proz.	Proz.			Proz.	Proz.
Ammonsalpeter	74,5	76,5	oder:	76,0	83,0	73,0
Kalisalpeter	—	—	„	—	7,0	2,8
Barytsalpeter	—	—	„	—	2,0	—
Trinitrotoluol	7,0	5,5	„	11,8	2,0	—
Dinitrotoluol	—	—	„	—	—	5,0
Nitroglycerin	4,0	—	„	—	4,0	} 4,2
Nitrocellulose	—	4,0	„	0,5	—	
Mehl	1,0 (Holz)	—	„	—	2,0	1,0
Chlornatrium	10,0	10,0	„	10,0	—	14,0
Paraffinöl	2,5	2,5	„	0,2	—	—
Kohle	1,0	1,5	„	1,5	—	—

4. Sprengstoffe mit nicht explosiven Beimengungen.

	Westfalit [1])	Cöln-[2]) Rottweiler Sicherheits-Sprengpulver (für Kohle)	Dahmenit		Anagon-[3]) Sprengpulver (für Kohle)	Ammon-[4]) raschit IV
			—	A		
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Ammonsalpeter	91,0	93,0	91,0	91,7	78,5	85,0
Kalisalpeter . .	4,0	—	2,5	2,3 (Bichromat)	17,5	—
Barytsalpeter .	—	0,9	—	—	0,5	—
Harz	5,0	—	—	—	—	—
Schwefel . . .	—	1,2	—	—	—	—
Curcuma . . .	—	—	—	0,5	—	15,0 (Zellstoffablauge)
Naphthalin . .	—	—	6,5	6,5	—	—
Leinöl	—	4,9	—	—	2,5 (verharzt)	—
Aluminium . .	—	—	—	—	1,0	—

[1]) D. R.-P. Nr. 82 542 (1893); D. R.-P. Nr. 112 067 (1896) (Verwendung von Kaliumnitrat); D. R.-P. Nr. 123 614 (1896) (Verwendung von Natrium- und Bariumnitrat); D. R.-G.-M. Nr. 349 094 (1908) (Patronierung in Beutelpatronen); vgl. auch Guttmann, „Die Industrie usw.", S. 512; Lheure, Mém. poudr. salp. **10**, 284 (1899/1900) (schwere Detonierbarkeit).

[2]) D. R.-P. Nr. 86 568 (1894); Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 272.

[3]) Vgl. Heise, „Sprengstoffe usw.", S. 105.

[4]) Franz. Pat. 441 419 (1912); Brit. Pat. 11 568 (1912); Amer. Pat. 1 056 366 u. 1 072 032 (1913).

5. Gelatinierte Dinitrochlorhydrin-Sprengstoffe.

	Gelatine-astralit	Gelatine-Wetterastralit		Gelatine-westfalit
		I	II	
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Ammonsalpeter	54,55	40,0	40,0	45,0
Natronsalpeter	8,1	7,5	7,0	10,0
Dinitrochlorhydrin	25,0	16,0	20,0 (Dinitrochlorhydrin und Nitroglycerin zusammen)	39,0
Nitroglycerin	4,0	4,0		—
Nitrocellulose	0,65	0,5	0,5	1,0
Trinitrotoluol	2,0	—	—	—
Dinitrotoluol	—	4,0	—	2,0
Nitrotoluol	—	1,0	15,0	—
Holzmehl	0,2	0,5	—	1,0
Mehl	5,5 (Kartoffel-)	8,0 (Kartoffel-)	8,5 (Kohlenhydrate)	3,0 (Roggen-)
Kochsalz	—	14,0	16,5	—
Ammoniumoxalat	—	2,5	—	—
Rüböl	—	2,0	2,5 (flüssige Kohlenwasserstoffe)	—

Ähnlich wie Fulmenit ist Walsroder Sicherheitssprengstoff, ähnlich wie Gesteinssiegenit ist Ammon- und Gesteinselsagit und Gesteinsgehlingerit, ähnlich wie Dorfit I ist Wettergehlingerit, sowie die Lignosite und das Pfalzit zusammengesetzt. Die letzten beiden Sprengstoffe enthalten auch Kollodiumwolle (1 Proz.), Lignosit als indifferenten Zusatz Bauxit, im Pfalzit ist der Kalisalpeter durch Natronsalpeter ersetzt.

Die verschiedenen Titanit-Sorten [1]) enthalten neben Ammonsalpeter Trinitrotoluol und Curcumakohle [2]).

Die Schlesite entsprechen dem Wetterastralit und enthalten zum Teil Kaliumperchlorat (2 Proz.).

Glückauf I enthält Natronsalpeter, Ammoniumoxalat, Kochsalz und Kupfernitratammoniak.

Teutonit entspricht dem Gesteinstremonit, enthält jedoch statt Dinitroglycerin Dinitrochlorhydrin.

Gelatinedonarit und Tunnelit sind gelatinierte Dinitrochlorhydrinsprengstoffe.

Detonit besteht aus Ammonsalpeter, Holzmehl, Kohle, 4 Proz. Nitroglycerin und zum Teil Mono- und Dinitroverbindungen.

---

[1]) Ceipek, Brit. Pat. 7838 (1907); 9742 u. 9743 (1911); Franz. Pat. 428 748 (1911); Amer. Pat. 988 244 (1911); vgl. auch Dautriche, Mém. poudr. salp. **16**, 212 (1911/12). Über den Gebrauch in Ungarn vgl. Waff., Sprengst. u. Mun. **7**, 111 (1912).

[2]) Nach den ersten Angaben [Brit. Pat. 21 627 (1900); Belg. Pat. 175 901 (1903)] enthielt das Titanit auch Anilinnitrat und Pikrinsäure, doch sind diese Zusätze wegen ungenügender Haltbarkeit des Sprengstoffs aufgegeben worden.

c) Ammonsalpetersprengstoffe besonderer Zusammensetzung und solche anderer Länder.

Besondere Erwähnung verdienen auch die Ammon-Raschite I bis III (IV, s. S. 332), die aus Ammonsalpeter und mononitrokresolsulfosaurem Ammonium (84:16) oder kresolsulfosaurem Natrium (87:13) bestehen und außerdem bis 30 Proz. Natriumsulfat enthalten können. So besteht z. B. Ammon-Raschit III aus:

60 Proz. Ammoniaksalpeter,
10 „ kresolsulfosaurem Natrium,
30 „ Natriumsulfat.

In Österreich wird hauptsächlich Dynammon[1]) und Wetterdynammon gebraucht. Ihre Zusammensetzung ist:

	Dynammon Proz.	Wetter-dynammon Proz.	Dynammon[2]) I Proz.	Dynammon M Proz.
Ammonsalpeter	87—88	94,0	82,3	86,0
Gedämpfte Kohle	13—12	4,0	2,9	4,0
Kalisalpeter	—	2,0	—	—
Trinitrotoluol	—	—	14,8	10,0 (davon 5 Proz. Monon.)

Die gedämpfte Kohle wird folgendermaßen hergestellt:

Geraspeltes Holz (Fichtenspäne) von 1 bis 4 mm Korngröße wird im Autoklaven bei 350° durch überhitzten Dampf mit 5 proz. Schwefelsäure 12 bis 20 Stunden, je nach dem gewünschten Kohlenstoffgehalt erhitzt. Nach dem Waschen mit Wasser wird die Masse in Muldentrocknern oder in gemauerten Kanälen auf Hürdenwagen getrocknet. Gewöhnlich beträgt der Kohlenstoffgehalt 64 Proz.

Auch in Frankreich[3]) sind seit 1890 auf Grund der Versuche von Mallard und Le Chatelier (s. S. 83) wenige Sorten einfach

---

[1]) Österr. Minist.-Verordn. vom 18. Mai 1899; R. G.-B. Nr. 96; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 36 (1909); vgl. auch Heyda, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **48**, 270 (1900); Ulzer, Mitt. d. technol. Gewerbemus. in Wien 1900, S. 204; Über die Beschaffenheit der Patroniermaschinen von Ceipek vgl. Lehmann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 247 (1907).

[2]) In Rußland zugelassen, vgl. Bokij, Gorny journ. (1914) III, 90 ff.; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 179 (1911).

[3]) Vgl. Aguillon, Ann. d. mines [9] **16**, 551 (1899); Schmerber, „L'emploi des explosifs", p. 27, Paris 1900; Auzenat, Le spectateur militaire **43**, 293 (1901). Über sprengtechnische Eigenschaften, Patronierung, Versuche zur Verbesserung der Detonierbarkeit vgl. Mém. poudr. salp. **12**, 7 (1903/04). Über den Einfluß des Ammonnitratgehalts auf die Detonationstemperatur und den spezifischen Druck vgl. die Untersuchungen von Mallard und Le Chatelier Anm. 1) auf S. 84.

zusammengesetzter Ammonsalpetersprengstoffe („poudres de sûreté") in den Schlagwettergruben zugelassen:

Der „Explosif P"[1]), der seit 1901 aufgegeben und dessen Fabrikation[2]) und Beschaffenheit bei Guttmann, „Die Industrie usw.", S. 514 beschrieben worden ist, bestand aus Ammonnitrat und Kollodiumwolle, und zwar

	Explosif P	
	No. 1 Proz.	No. 2 Proz.
Ammoniumnitrat	80,0	90,5
Kollodiumwolle	20,0	9,5

Die Wirkung der beiden Sprengstoffe entsprach derjenigen der S. 316 genannten Grisoutine, die Sprengstoffe waren aber, besonders in feuchtem Zustand, schwer detonierbar.

Den zweiten Typus bilden die Favier-Sprengstoffe „Grisounite-Favier" oder „Explosifs N"[3]), die außer den bereits S. 117 genannten zwei mit Natronsalpeter hergestellten Sorten aus vier verschiedenen Mischungen gefertigt werden:

	Explosif N			
	No. 1 a[4]) (Grisounite-couche) Proz.	No. 1 b[4]) (Grisounite-roche) Proz.	No. 1 c Proz.	No. 1 d Proz.
Ammoniumnitrat . . .	95,5	91,5	87,4	82,4
Bariumnitrat	—	—	—	5,0
Trinitronaphthalin . .	4,5	—	—	—
Dinitronaphthalin . .	—	8,5	12,6	12,6

„Typ 1c" entspricht dem ursprünglichen Sprengstoff Favier, der in Belgien Antigrisou Favier No. I, in England Ammonite, in Spanien und Rußland Nitramit[5]) genannt wird (s. auch S. 381).

[1]) Mém. poudr. salp. **8**, *100 (1895/96); über Transportsicherheit vgl. ebenda **10**, 17 (1899/1900).

[2]) Vgl. Bruneau, Mém. poudr. salp. **3**, 52 (1890); **4**, 164 (1891).

[3]) Mém. poudr. salp. **8**, *99 (1895/96).

[4]) Über Transport und Lagersicherheit vgl. Biju-Duval, Mém. poudr. salp. **7**, 139 (1894). Über Zulassung in Rußland als „Favier Nr. 4", vgl. Bokij, Gorny journ. (1915) II, S. 212 ff. u. 1916, März.

[5]) D. R.-P. Nr. 31 411 (1884); Brit. Pat. 2139 (1885); Amer. Pat. 393 634 (1888); Mém. poudr. salp. **2**, 641 (1884/89); Chem. Ind. **11**, 241 (1888); Favier, „Les matières explosives en 1889"; Bruneau, Mém. poudr. salp. **3**, 53 u. 58 (1890); ferner Le génie civil **18**, 241 (1890/91); Dingl. polyt. Journ. **282**, 62 (1891) u. besonders Schmerber, Le génie civil **30**, 100 ff. (1896/97); de Becchi, „Explosifs" in Wurtz, „Dictionnaire de chimie", 2. Suppl., p. 754, Paris 1897 (Fabrikation). Ferner Mém. poudr. salp. **5**, 71 (1892); **7**, 139 (1894); Ritter, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1893, S. 105. (Wettersicherheit.)

Zwei Abarten von „Typ 1a“ sind die in den letzten Jahren von der Commission des substances explosives empfohlenen Sorten. Die erste[1]) Sorte führt die Bezeichnung „N No. 1a bis“, die zweite[2]) die Bezeichnung „N No. 4“. Diese wurde im Jahre 1912 eingeführt und hat den „Typ 1a bis“ fast ganz verdrängt. Sie unterscheidet sich von ihm durch einen Gehalt von 5 Proz. Kalisalpeter[3]):

	Explosif N	
	No. 1a bis Proz.	No. 4 Proz.
Ammoniumnitrat	95	90
Kaliumnitrat	—	5
Trinitronaphthalin . . .	5	5

Zur Unterscheidung werden „Typ No. 1a bis“ und „No. 4“ mit Methylengrün B, „Typ No. 1b“ mit Rhodamin 3G gefärbt[4]). Der empfindlichste der „explosifs N“ bedarf zur Detonation bei einer kubischen Dichte von 1,0 einer Sprengkapsel von 0,75 g Ladung, bei 1,25 kubischer Dichte sind bereits 2 g Ladung erforderlich[5]). Ein Wassergehalt von 1 Proz. beeinflußt schon die Detonationsfähigkeit.

Zur Herstellung der Sprengstoffe wird die Mischung zwischen Mühlsteinen zerrieben, im Kornfaß zerstoßen, gesiebt und getrocknet. Die Art der Patronierung richtet sich nach der Mischung. „No. 1a“ und „No. 1b“ werden in Maschinen, ähnlich denjenigen von Liedbeck[6]), unter Verwendung mehrerer gleichzeitig bewegter Schrauben[7]) patroniert. „No. 1c“ und „No. 1d“ werden aus einem Gemisch von Körnern und Pulver hergestellt und in gepreßtem Zustand verwendet, wobei die Zündung durch etwas losen Sprengstoff, den man in einen an der Patrone angebrachten Hohlraum einfüllt, bewirkt wird.

Die dritte Sorte der französischen Ammonsalpetersprengstoffe ist der „Typ C“. Er entspricht in seiner Zusammensetzung dem Velterine von Roux[8]), das aus Ammonsalpeter und Ammoniumtrinitrokresylat besteht. Er wurde bis zum Jahre 1906 in drei Sorten hergestellt, von denen die eine mit Natronsalpeter schon S. 117 erwähnt ist:

---

[1]) Mém. poudr. salp. **15**, 145 (1909/10); **16**, 15 (1911/12).

[2]) Über sprengtechnische Eigenschaften vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **16**, 14 u. 69 (1911/12).

[3]) Über Trinitrotoluol enthaltende Sprengstoffe vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **15**, 143 (1909/10).

[4]) Vgl. Mém. poudr. salp. **16**, 209 (1911/12); **17**, 158 (1913/14).

[5]) Vgl. Schmerber, Le génie civil **30**, 101 (1896/97).

[6]) Vgl. Auzenat, a. a. O., p. 278 u. 370.

[7]) Vgl. Guttmann, „Die Industrie usw.“, S. 511.

[8]) D. R.-P. Nr. 90851 (1896); vgl. auch Boinet, Österr. Pat. 90851 (1897).

	Explosif C		
	No. 1 a[1]) Proz.	No. 1 b[1]) Proz.	No. 1 bis[2]) Proz.
Ammoniumnitrat	93	78	50
Ammoniumtrinitrokresylat	7	22	50

Der Typus 1a wird in Belgien noch mit seinem ursprünglichen Namen als „Velterine No. I“ bezeichnet.

Ein nach Art des Bellits von Lamm[3]) im Jahre 1891 hergestellter Sprengstoff aus

90 Proz. Ammonnitrat und
10 „ Dinitrobenzol

ist wegen der bei der Verwendung aufgetretenen Vergiftungen aufgegeben worden[4]).

In diese Klasse gehören auch zwei weitere seit 1901 in Frankreich zugelassene Sprengstoffe[5]). Da sie Nitroglycerin enthalten, werden sie zu den Dynamiten gerechnet (vgl. jedoch S. 304), wie die wettersicheren Gelatinedynamite mit „Grisoutine“ bezeichnet und von der Privatindustrie hergestellt. In ihrer Zusammensetzung kommen sie den deutschen Ammonsalpetersprengstoffen am nächsten:

	Grisoutine A Proz.	Grisoutine B Proz.
Ammonsalpeter . . .	90,45	94,00
Nitroglycerin	4,85	5,98
Nitrocellulose	0,15	0,12
Harz	4,55	—

Von den auf der belgischen Liste von 1909 stehenden Sprengstoffen sind zu erwähnen:

Ammoncarbonite.

	Flammivore		Fractorite
	I Proz.	III Proz.	D Proz.
Ammonsalpeter	82,0	70,0	75,0
Natronsalpeter	10,0	—	10,0
Nitroglycerin	4,0	6,0	4,0
Getreidemehl	4,0	—	4,0
Dextrin	—	6,0	—
Ammoniumoxalat	—	—	7,0
Ammoniumsulfat.	—	9,0	—
Bariumsulfat	—	7,0	—

Flammivore I wird auch Ammoncarbonite genannt.

[1]) Mém. poudr. salp. **8**, *100 (1895/96); Biju-Duval, ebenda **9**, 133 (1897/98).
[2]) Vgl. Biju-Duval, ebenda **10**, 25 u. *64 (1899/1900).
[3]) Schwed. Pat. vom 14. Sept. 1885.
[4]) Vgl. Lheure, Mém. poudr. salp. **10**, 285 (1899/1900).
[5]) Ebenda **11**, 51 (1901).

Ammonite.

	Favier		Minolite antigrisouteuse	Densit III	Poudre blanche Cornil I bis	Fractorite B	Sabulite[1]) antigrisouteuse A	Alsilite
	II bis	III bis						
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Ammonsalpeter	76,6	60,0	72,0	74,0	77,0	75,0	54,0	62,0
Kalisalpeter	—	11,0	—	—	1,0	—	22,0	—
Natronsalpeter	—	—	23,0	22,0	—	—	—	—
Trinitrotoluol	—	8,5	3,0	4,0	—	—	6,0	11,0
Trinitronaphthalin	—	—	2,0	—	—	—	—	—
Dinitronaphthalin	2,4	—	—	—	3,0	2,8	—	—
Kaliumpermanganat	—	0,5	—	—	—	—	—	—
Bleichromat	—	—	—	—	1,0	—	—	—
Getreidemehl	—	6,0	—	—	—	—	—	—
Chlorammonium	20,0	4,0	—	—	18,0	20,0	13,0	—
Chlornatrium	—	—	—	—	—	—	—	22,0
Ammoniumoxalat	—	—	—	—	—	2,2	—	—
Bariumcarbonat	—	5,0	—	—	—	—	—	—
Aluminiumsulfat	—	5,0	—	—	—	—	—	—
Calciumsilicid	—	—	—	—	—	—	5,0	—
Ferro-Silicium-Aluminium	—	—	—	—	—	—	—	5,0

Dem „Minolite antigrisouteuse“ ähnlich zusammengesetzt sind die nicht kohlenstaubsicheren, seit 1909 von der Liste der „explosifs S. G. P.“ gestrichenen Sprengstoffe Densit II und Wallonite III[2]).

In diese Gruppe ist auch das S. 117 erwähnte „Densit IV“ aufgenommen.

Auf der neuen seit 1. September 1913 gültigen englischen Liste stehen folgende Sprengstoffe:

Ammoncarbonite.

	Super-Excellite		Superite
	—	Nr. 2	
	Proz.	Proz.	Proz.
Ammonsalpeter	73,5—77,0	48—51	80,0—84,0
Kalisalpeter	6,5— 8,0	19—21	9,0—11,0
Natronsalpeter	—	—	—
Nitroglycerin	3,5— 5,0	4—6	3,5— 4,5
Holzmehl	2,0— 4,0	—	—
Stärke	—	—	2,0— 5,0
Ammoniumoxalat	9,0—11,0	14—16	—
Chlorammonium	—	4—6	—
Feuchtigkeit	1,5	1,5	2

[1]) Siehe auch S. 382. Über Beförderung auf den niederländischen Eisenbahnen vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. 6, 35 (1911).

[2]) Vgl. über Zusammensetzung: Watteyne u. Stassard, Ann. min. Belg. 14, 1272 (1909).

Ammonite.

	Abelite Proz.	Ammonite Nr. 2 Proz.	Bellit Nr. 2[1] Proz.	Bellit Nr. 3 Proz.	Bellit Nr. 4[2] Proz.	Dreadnought powder Proz.
Ammonsalpeter	66,0—70,0	71—75	59,5—62,5	67—70	64—68	73—77
Kalisalpeter	—	16—18	—	—	—	—
Natronsalpeter	—	—	—	—	—	14—17
Trinitrotoluol	5,5— 7,5	—	—	—	—	3— 5
Trinitronaphthalin	—	—	—	—	—	—
Dinitronaphthalin	—	2—3	—	—	—	—
Dinitrobenzol	5,5— 7,5	—	11,0—13,0	12—14	13—15	—
Stärke	—	—	—	—	—	—
Rotöl (Oil red)	—	—	—	—	—	0,1
Chlornatrium	16,5—18,5	7—8	25,5—28,5	17—19	19—21	—
Chlorammonium	—	—	—	—	—	4—6
Feuchtigkeit	1	1	0,75	1,5	1	1

	Kentite Proz.	Stanford powder Proz.	Upless powder Proz.	Westfalit Nr. 3 Proz.	Super-Curtisite Proz.	Faversham powder Nr. 2 Proz.
Ammonsalpeter	32,5—35,5	68,0—72,0	62,0—65,0	58—61	37—40	45,5—48,5
Kalisalpeter	32,0—35,0	—	—	13—15	28—31	23,0—25,0
Natronsalpeter	—	21,0—23,0	12,5—14,5	—	—	—
Trinitrotoluol	14,0—16,0	—	4,0—6,0	4—6	9—11	9,0—11,0
Trinitronaphthalin	—	3,0—4,0	—	—	—	—
Dinitronaphthalin	—	—	—	—	—	—
Dinitrobenzol	—	—	—	—	—	—
Stärke	—	—	2,0—4,0	—	—	—
Rotöl (Oil red)	—	—	—	—	—	—
Chlornatrium	—	—	—	—	—	—
Chlorammonium	16,0—18,0	3,5—4,5	13,0—15,0	20—22	21—23	17,5—19,5
Feuchtigkeit	2	1	1,5	1	2	1

Gemischte Sprengstoffe (mit Nitroglycerin und Nitroverbindungen).

	Melling-Powder Proz.
Ammonsalpeter	51—55
Kalisalpeter	—
Natronsalpeter	11—13
Nitroglycerin	4—6
Trinitrotoluol	5—7
Holzmehl	3—5
Ammonoxalat	18—20
Feuchtigkeit	2

[1]) Wegen schwerer Detonierbarkeit in Rußland nicht zugelassen, nach Bokij, Gorny journ. (1914) III, S. 90 ff.

[2]) In Rußland zugelassen, vgl. Bokij, a. a. O.

Auch auf der amerikanischen Liste stehen eine Reihe von Ammonsalpetersprengstoffen, die Nitroverbindungen mit und ohne Zusatz geringer Mengen von Nitroglycerin enthalten.

Zu den nitroglycerinhaltigen Sprengstoffen gehören:

Aetna coal powder AA,
Bental coal powder Nr. 2,
Bituminite Nr. 5 und Nr. 7,
Coalite Nr. 3,
Coal special Nr. 4,
Collier powder Nr. 5, Nr. 3, Nr. 5 special und Nr. 5 L. F. („low freezing"),
Monobel Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 3,

zu den nitroglycerinfreien:

Detonite special,
Hecla Nr. 2,
Masurite M. L. F. („low freezing"),
Titanite Nr. 3-P, 7-P, 8-P.

Nicht explosive Bestandteile nach Art des Westfalits enthält

Kanite A.

d) Gießbare Ammonsalpetersprengstoffe.

Der Nachteil der Ammonsalpetersprengstoffe, nicht gießbar zu sein, der den ungünstigen Einfluß ihrer Hygroskopizität noch vermehrt, machen die Sprengstoffe für militärische Zwecke, zum Füllen von Geschossen, ungeeignet. Man hat daher zunächst versucht, sie durch Erwärmen in geheizten Schränken auf höhere Temperatur dadurch plastisch zu machen, daß man gewisse Bestandteile (aromatische Nitrokörper) zum Schmelzen bringt. Dies geschieht z. B. bei der Verarbeitung des französischen Sprengstoffes Schneidérite, der aus Ammonsalpeter (85 Proz.) und Dinitronaphthalin (15 Proz.) (s. auch S. 376) besteht.

Es ist aber bei derartigen Sprengstoffen ein längeres Erwärmen auf Temperaturen, die wesentlich über 100° liegen, nicht angängig, da der Ammonsalpeter auch in reinstem Zustande sich bereits bei etwa 140°, also weit unterhalb seines Schmelzpunktes (166 bis 167°) merklich zersetzt. Die Zersetzung wird durch katalytische Einflüsse, und zwar schon durch fein verteilte Körper, wie Glaspulver, Holzkohle, Graphit, organischen Staub usw., die stets anwesend sind, und naturgemäß noch viel mehr durch oxydierbare Stoffe, die mit dem Ammonsalpeter chemisch reagieren können (s. S. 320 ff.), stark beschleunigt, so daß ein längeres Erhitzen größerer Mengen auf Temperaturen über 110° bedenklich ist.

Der weitere Schritt auf dem Wege der leichteren Verarbeitung der Ammonsalpetersprengstoffe, das Gießbarmachen, ist daher nur möglich, wenn die Schmelztemperatur auf mindestens 110° herabgesetzt wird.

Man erreicht dies schon durch einen ganz geringen Zusatz von Wasser [2 bis 4 Proz.] [1]); doch ist dieses Mittel wegen seiner naheliegenden Nachteile kaum anwendbar.

Empfehlenswerter erscheint es, den Schmelzpunkt durch Zumischung anderer anorganischer, besser aber (wegen der leichteren Detonierbarkeit) organischer Salze herabzusetzen. Zu diesem Zwecke hat zuerst Girard [2]) einen Zusatz von Guanidinnitrat in äquimolekularen Mengen empfohlen. Später sind dann eine große Anzahl weiterer Vorschläge nach dieser Richtung gemacht worden und auch, besonders unter den dafür günstigen Bedingungen des Weltkrieges, zur praktischen Ausführung gelangt.

Die Nachteile derartiger Mischungen sind die mit sinkendem Schmelzpunkt steigende Hygroskopizität und die größere chemische Reaktionsfähigkeit des Ammonsalpeters im geschmolzenen Zustande (s. S. 321).

Unter den in Frage kommenden Gemischen haben sich am besten solche bewährt, die 10 bis 20 Proz. Natronsalpeter und daneben etwa 5 Proz. anderer Zusätze [Chloride [3]), Acetate, Harnstoff [3]), Dicyandiamid usw.] enthalten. So wurden im Kriege auf deutscher Seite als Geschoßfüllungen folgende Mischungen verwendet, von denen die erste auf einen Vorschlag der Dynamit A. G. vorm. Alfred Nobel, Fabrik Schlebusch [4]), die zweite auf eine Anregung des Verfassers zurückzuführen ist,

Ammonsalpeter	65—60	67—65	Proz.
Natronsalpeter	10	10—12	„
Dicyandiamid	5	—	„
Natriumacetat	—	3	„
Trinitrotoluol	20—25	20	„

Der Schmelzpunkt dieser Gemische liegt bei 105 bis 110°. Die Vermischung muß so vorgenommen werden, daß das Gemisch möglichst wenig durch die Erhitzung beansprucht wird. Man schmilzt daher am besten zuerst das Trinitrotoluol und fügt dann den Natronsalpeter und so viel Ammonsalpeter hinzu, daß man eine noch gießbare Masse erhält, in die man die anderen Bestandteile und schließlich den Rest des Ammonsalpeters schnell einträgt.

Das Natriumacetat kann man in kristallisiertem (kristallwasserhaltigem) oder calciniertem (wasserfreiem) Zustande anwenden. Mit ersterem Salz erzielt man wegen des Wassergehalts eine stärkere Schmelzpunktserniedrigung als mit letzterem.

---

1) Vgl. auch D. R.-P. Nr. 305 568 (1917).
2) Franz. Pat. 350 371 (1904).
3) D. R.-P. Nr. 307 040 (1917).
4) D. R.-P. Nr. 305 567 (1917).

Ersatzstoffe für Ammonsalpeter.

Auch durch Verwendung anderer Salze an Stelle des Ammonsalpeters glaubte man dessen Nachteile umgehen zu können. Solche Salze sind das Guanidinnitrat, das Harnstoffnitrat, das Hydrazinnitrat und das Äthylendiamindinitrat.

Guanidinnitrat [1] (Guanidinsalpeter). Das Guanidinnitrat, $NH{-}C{<}^{NH_2}_{NH_2 . HNO_3}$, wurde bereits im Jahre 1890 von Gaens [2]) als Sprengstoff empfohlen. Später wurden auch andere Salze des Guanidins, insbesondere das Pikrat [3], für diesen Zweck vorgeschlagen. Das Guanidinnitrat bildet weiße, große, in kaltem Wasser (4,64 g auf 100 Tle.) schwer lösliche Blättchen und wurde früher über das leicht lösliche Sulfocyanat [4] durch Umsetzung mit Ammonsalpeter gewonnen. Neuerdings stellt man es am einfachsten durch Zusammenschmelzen von Dicyandiamid mit Ammonsalpeter [5] nach folgender Gleichung dar:

$$C_2N_2(NH_2)_2 + 2\,NH_4NO_3 = 2\,C . N_3H_5 . HNO_3.$$

Den Ammonsalpeter kann dieses Salz schon deshalb nicht ersetzen, weil es schon für seine eigene Verbrennung zu wenig Sauerstoff enthält und seine Herstellung vorläufig zu teuer ist.

In bezug auf die Detonationsfähigkeit kommt es dem Ammonsalpeter nahe. Es besitzt aber eine wesentlich geringere spezifische Energie, die auch praktisch bei der Prüfung im Bleiblock zum Ausdruck kommt. Man erhält etwa 110 ccm Aufbauchung.

Harnstoffnitrat. Das Harnstoffnitrat, $CO{<}^{NH_2}_{NH_2 . HNO_3}$, dessen technische Herstellung durch die neuerdings erreichte Großfabrikation des Harnstoffs aus dem Ammoncarbonat möglich geworden ist [6], ist von Choisy [7] als Sprengstoffzusatz empfohlen worden. Es kommt dem Guanidinnitrat in seinen Eigenschaften nahe, kristallisiert als weißes Salz in rhombischen Kristallen [8] und ist wenig löslich in Wasser

---

[1] Patard, Mém. poudr. salp. **13**, 153 (1905/06); vgl. auch die dort angegebene Literatur über Darstellung und chemische Eigenschaften.

[2] D. R.-P. Nr. 54429 (1890).

[3] da Silva, D. R.-P. Nr. 163350 (1901).

[4] Jousselin, Compt. rend. **88**, 1086 (1880); Patard, a. a. O.; Hérisson-Laparre, Mém. poudr. salp. **13**, 321 (1905/06).

[5] D. R.-P. Nr. 222552 (1908); vgl. auch Ulpiani, D. R.-P. Nr. 209431 (1907) (Oxydation von Dicyandiamid mit Königswasser und Behandeln mit Salpetersäure und Ammonnitrat).

[6] D. R.-P. Nr. 294793 u. 295075 (1914); vgl. auch Bosch, Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 368 (1918).

[7] Franz. Pat. 332805 (1903).

[8] Marignac, „Recherches sur les formes cristallines etc." Genève 1855.

und Alkohol. Es soll sich beim Erhitzen auf 140° teilweise in Kohlendioxyd, Stickoxydul, Ammonnitrat neben wenig Cyanursäure zersetzen[1]):

$$4\,CO(NH_2)_2HNO_3 = 2\,CO_2 + N_2O + 2\,CO(NH_2)_2 + 3\,NH_4NO_3.$$

Beim weiteren Erhitzen zerfällt das gebildete Ammonnitrat in Wasser und Stickoxydul, der übrig gebliebene Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak.

Nach Versuchen des Verfassers verliert es beim Erhitzen auf 75° in 14 Tagen 0,2 Proz. an Gewicht. Beim langsamen Erhitzen zeigt es bei 180° starke Zersetzungserscheinungen, verpufft aber bei 360° noch nicht. Durch Zündschnur wird es nicht gezündet. Gegen Schlag und Reibung ist es sehr unempfindlich.

Durch Zusammenpressen mit 1500 kg/qcm erhält man eine kubische Dichte von 1,59, im Normalbleizylinder eine Aufbauchung von 260 ccm.

Das Harnstoffnitrat ist etwas leichter detonierbar als Ammonsalpeter und Guanidinnitrat, enthält aber zu wenig Sauerstoff, um mit dem Ammonsalpeter in Wettbewerb treten zu können.

Hydrazinnitrat[2]). Von den beiden Salzen des Hydrazins kommt als Sprengstoff nur das einfach sauere Salz in Betracht, da nur dieses genügend beständig ist. Nach Versuchen des Verfassers tritt beim andauernden Erhitzen auf 75° keine Gewichtsabnahme, sondern auffallenderweise eine geringe Gewichtsvermehrung ein, die in $^3/_4$ Jahren etwa 0,7 Proz. beträgt.

Das Salz hat die Formel: $\begin{array}{l}NH_2\\ |\\ NH_2.HNO_3\end{array}$. Es reagiert gegen Lackmuspapier stark sauer. Die Darstellung des Hydrazins geschieht nach Raschig[3]) durch Erhitzen von unterchlorigsauren Salzen mit Ammoniak, wobei sich als Zwischenprodukt Monochloramin bildet:

$$\begin{aligned}NH_4.OCl &= NH_2Cl + H_2O,\\ NH_2.Cl + NH_3 &= N_2H_4.HCl.\end{aligned}$$

Das Hydrazinnitrat hat nach Sommer (a. a. O.) zwei Erstarrungspunkte; die stabile Form erstarrt bei 70,7°, die labile (metastabile) Form bei 62,09°. Das farblose Salz ist in Wasser in geschmolzenem Zustande unbegrenzt löslich, ebenso wie Ammonnitrat. In geschmolzenem Zustande reagiert es mit Metallen (Zink, Kupfer usw.) viel heftiger (unter Feuererscheinung) als Ammonnitrat, auch mit Oxyden, Sulfiden, Nitriden und Carbiden verhält es sich ähnlich. Diese heftigen Reaktionen beruhen nach Hodgkinson (a. a. O.) auf der Bildung von Aziden.

---

[1]) Pelouze, Lieb. Ann. **44**, 106 (1842); Wiedemann, Dissertation, Berlin 1847; Journ. f. prakt. Chem. **43**, 271 (1847).

[2]) Vgl. Curtius u. Jay, Journ. f. prakt. Chem. **39**, 27 (1889); Sabanejeff, Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 21 (1899); Hodgkinson, Journ. soc. chem. ind. **32**, 519 (1913); Sommer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **86**, 71 (1914).

[3]) Chem.-Ztg. **31**, 926 (1907); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 4580 (1907); **43**, 1927 (1910); D. R.-P. Nr. 192783 u. 198307 (1906).

Auf seine sprengtechnischen Eigenschaften wurde das Hydrazinnitrat vom Verfasser geprüft: Gegen Schlag und Reibung ist es verhältnismäßig empfindlich, und zwar merklich empfindlicher als Tetranitromethylanilin. Durch Zündschnur ist es nicht entzündbar. Beim Erhitzen auf 360° verpufft es noch nicht, dagegen detoniert es über freier Flamme erhitzt mit starkem Knall.

Beim Zusammenpressen mit 3000 kg/qcm erhält man eine kubische Dichte von 1,64. Im Bleizylinder gibt es eine Aufbauchung von 320 ccm.

Auch das Hydrazinnitrat kann wegen seiner leichten Reaktionsfähigkeit und Umwandlung in Stickstoffwasserstoffsäure, seines höheren Preises und seiner leichten Detonierbarkeit nicht mit dem Ammonsalpeter in Vergleich treten.

Äthylendiamindinitrat. Ein viertes organisches Nitrat, das Äthylendiamindinitrat, ist von Stähler[1]) als Sprengstoff vorgeschlagen worden. Nach seiner Formel, $\begin{array}{l} CH_2.NH_2.HNO_3 \\ | \\ CH_2.NH_2.HNO_3 \end{array}$, besitzt es wie das Guanidinnitrat nicht genügend Sauerstoff zu seiner Verbrennung.

Es stellt ein weißes Salz vom Schmelzp. 186° dar, das in Wasser sehr leicht löslich und sehr hygroskopisch ist. Beim Zusammenpressen mit 1500 kg/qcm erhält man eine kubische Dichte von 1,49. Im Normalbleizylinder detoniert es mit 2 g Sprengkapsel vollständig und gibt eine Aufbauchung von 345 ccm. Es ist demnach leichter als Ammonsalpeter und Guanidinnitrat detonierbar, was auch daraus hervorgeht, daß es gegen Schlag und Reibung verhältnismäßig empfindlich ist. Durch Zündschnur wird es nicht entzündet und verpufft beim Erhitzen auf 350° nicht. Beim längeren Erhitzen auf 75° verliert es innerhalb von 14 Tagen 0,38 Proz. an Gewicht, so daß es praktisch als chemisch beständig angesehen werden kann. Vor dem Ammonsalpeter hat er keine Vorzüge, dagegen den Nachteil der größeren Empfindlichkeit.

6. Chlorat- und Perchloratsprengstoffe[2]).

Das Chlor spielt in den Chlorsauerstoffverbindungen dieselbe Rolle, wie der Stickstoff (s. S. 107) in den Stickstoffsauerstoffverbindungen. Es tritt im Gegensatz zum Stickstoff in zwei verwertbaren Formen als

---

[1]) D. R.-P. Nr. 288 240 (1915).

[2]) Literatur: Blochmann, Der Bergbau **18**, Nr. 47 (1905); Girard u. Laroche, Mon. scient. **70**, 217 (1909); Escales, „Chloratsprengstoffe", Leipzig 1910; Witt, Sitzungsber. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. 1910, S. 60; Kedesdy, Sprengst., Waff. u. Mun. **7**, 231 ff. (1912); Le Sueur, Journ. ind. eng. chem. **6**, 239 (1914); Spielmann, Zeitschr. f. d. Steinbr.-Berufsgen. **30**, 35 (1915); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 89 (1916). Über englische Sprengstoffe vgl. Arms a. explos. **9**, 153 (1901); über französische Corbin, „Conférence sur les explosifs chloratés et perchloratés", Paris 1916.

Chlorsäurerest, $—O—Cl\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$, und als Perchlorsäurerest, $—O—Cl\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ = O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$, auf.

Der Chlorsäurerest entspricht in der Konstitution dem Salpetersäurerest.

Die Chlorate des Kaliums und Natriums unterschieden sich von den entsprechenden Nitraten durch höheres Molekulargewicht und höhere Dichte, geringere Bildungs- und größere Zersetzungswärme. Der wesentlichste Unterschied besteht aber in der Möglichkeit der exothermischen Umsetzung:

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2 + 23{,}8\ \text{Cal}$$

und damit in der viel lockereren Bindung der Atome, die zur Lösung eines geringeren Anstoßes bedarf als die Stickstoffbindung. Die Chlorate geben daher schon beim Erhitzen im Gegensatz zu den Nitraten ihren ganzen Sauerstoffgehalt ab.

Deutlich zeigt sich der Unterschied auch beim Vergleich der Ammoniumsalze, insoforn, als das Ammoniumchlorat sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100 bis 110° aber, ebenso wie durch Schlag und Reibung, explosionsartig zersetzt, während das gleichfalls exothermisch sich zersetzende Ammonnitrat eine langsame Zersetzung erst bei 100°, eine explosive erst oberhalb von 300°, eine solche durch mechanische Einwirkung überhaupt nicht erkennen läßt. Das Ammoniumchlorat ist deshalb nicht nur von der technischen Verwertung ausgeschlossen, sondern seine Bildung muß bei der Verwendung von Chloraten als Bestandteil von Sprengstoffen grundsätzlich vermieden werden (s. S. 320).

Aus demselben Grunde ist auch die Empfindlichkeit der Chloratsprengstoffe gegen mechanische Einwirkungen erheblich größer als die Empfindlichkeit der Nitratgemische und es bildet bis zum heutigen Tage das eigentliche Problem der Chloratsprengstoffindustrie, ein leicht zugängliches wirksames Mittel zu finden, das bei völliger Vergasbarkeit dem Sprengstoff plastische Eigenschaften verleiht, d. h. die Chloratteilchen in solcher Weise umhüllt, daß die Mischung gegen Stoß und Reibung genügende Nachgiebigkeit besitzt.

Im Gegensatz zum Chlorsäurerest ist der Perchlorsäurerest wesentlich beständiger. Er ist die beständigste Oxydationsstufe des Chlors. Die Reaktion $2\,KClO_3 + O_2 = 2\,KClO_4 + 34$ Cal ist bei gleichzeitiger Sauerstoffanreicherung im Molekül exothermisch. Im Vergleich zum Chlorat ergibt sich also ein Energieverlust, der sich bei den entsprechenden Sprengmitteln dadurch geltend macht, daß diese etwas unempfindlicher gegen chemische und Wärmeeinwirkungen sind und eines stärkeren Impulses zur Detonation bedürfen als die Chloratsprengstoffe.

Vergleicht man wiederum die Ammonsalze, so ist das Ammonperchlorat weniger leicht zersetzlich, dafür aber auch schwerer detonierbar als der Ammonsalpeter.

Grundstoffe [1]).

Kaliumchlorat, $KClO_3$.

Das Kaliumchlorat ist wegen der stark explosiven Eigenschaften, die es in Mischung mit organischen Stoffen zeigt, bereits von seinem Entdecker Berthollet (s. S. 3) als Ersatz des Kalisalpeters im Schwarzpulver vorgeschlagen worden. Die leichte Explodierbarkeit dieser Gemische durch Funken und Flamme machen sie dem Schwarzpulver äußerlich sehr ähnlich. Die große Empfindlichkeit der „Chloratpulver" gegen Wärme und mechanische Einwirkungen und die daraus sich ergebende geringe Handhabungssicherheit, ferner die stark korrodierende (rostbildende) Wirkung der Verbrennungsrückstände auf das Laufinnere standen jedoch trotz vielfacher Vorschläge der Einführung dieser Mischungen als Schießmittel [2]) hindernd im Wege. Selbst bei den geringen Mengen, in denen das Kaliumchlorat als Zusatz für Zündmittel verwendet wird, macht sich diese Eigenschaft nachteilig bemerkbar.

Erst in jüngster Zeit, nachdem man den Gedanken der Verwendbarkeit als Schießmittel, und als Folge der Entdeckung der Sprengkapsel (s. S. 13) die (für Schießmittel) früher für erforderlich gehaltene Bedingung der direkten Entzündlichkeit an freier Luft hatte fallen lassen, und nachdem durch die Einführung der elektrolytischen Darstellung mit Hilfe der billigen großen Wasserkräfte der Herstellungspreis des Kaliumchlorats erniedrigt worden war, ist es gelungen, die Chloratsprengstoffe als Bergwerkssprengmittel in die Sprengtechnik einzuführen.

Das erstrebenswerte Ziel eines vollständigen Ersatzes des Salpeters durch die Chlorsauerstoffverbindungen ist aber auch heute, selbst unter den günstigen Bedingungen des Krieges, noch nicht erreicht. Dieses Ziel wird vor allem deshalb von seiten der chemischen Großindustrie angestrebt, weil dadurch große Mengen von Nitraten, ob diese nun eingeführt [3]) oder — als Errungenschaft des Krieges — im Lande selbst erzeugt werden, für die Landwirtschaft verfügbar werden [4]) und weil bei der Herstellung der Chlorate auf elektrolytischem Wege die im Gegensatz zur Kohle unerschöpfliche Wasserkraft ausgenutzt wird.

---

[1]) Über die Eigenschaften der Chlorate vgl. Wächter, Journ. f. prakt. Chem. **30**, 321 (1843). Über die Fabrikation der Chlorate vgl. Lunge, „Handbuch der Sodaindustrie", Bd. III, S. 564, Braunschweig 1909; ferner Betts, Chem. a. met. eng. **15**, 627 (1916).

[2]) Vgl. u. a. Augendre, Compt. rend. **30**, 180 (1850); Abel, Chem. news **14**, 5 (1866); **24**, 126 (1871); v. Romocki, „Geschichte usw." **2**, 40 (1896); Lheure, Mém. poudr. salp. **12**, 117 (1903).

[3]) Für Vereinigte Staaten vgl. Munroe, Proc. U. S. nav. inst. **35**, 715 (1909).

[4]) Vgl. Wichelhaus, Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 347 (1909); Witt, a. a. O.

Die Detonierbarkeit der Kaliumchloratsprengmittel durch Sprengkapseln hat ihren Grund in der Fähigkeit des Kaliumchlorats, sich ähnlich wie Ammonsalpeter exothermisch umzusetzen [1]. In dieser Fähigkeit ist auch die Ursache der folgenschweren Explosion zu suchen, die am 12. Mai 1899 in der Kaliumchloratfabrik St. Helens der United Alkali Co. in Liverpool stattgefunden hat. Im Anschluß an einen in einem Magazin ausgebrochenen Brand detonierten dort große Mengen (annähernd 150 000 kg) von in Fässern verpacktem Kaliumchlorat [2]. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei diesem Brand ein Teil des Kaliumchlorats bereits geschmolzen war, bevor die Detonation eintrat. Es würde dadurch die Detonationsfähigkeit wegen der größeren Zersetzungswärme sehr begünstigt worden sein.

Die Zündung der Chloratsprengstoffe durch Zündschnur an Stelle der Sprengkapsel bildet daher auch nur einen Notbehelf, und wenn ein solches Verfahren auch heute noch vorgeschlagen wird [3], so kann seine Anwendung nur auf Kosten der Energieausnutzung (unvollständige Detonation) oder auf Kosten der Handhabungssicherheit geschehen.

Natriumchlorat, $NaClO_3$.

Neben dem Kaliumchlorat wird auch neuerdings das Natriumchlorat, das ähnliche explosive Eigenschaften besitzt, in steigendem Umfange verwendet. Seine Herstellung aus Kochsalz, die in allen Ländern unabhängig vom Ausland ausgeführt werden kann, begünstigt diese Verwendung. Das Natriumchlorat entwickelt bei der Zersetzung noch etwas mehr Wärme als das Kaliumchlorat (13,1 gegenüber 11,9 Cal pro Mol). Nach Girard und Laroche zersetzt es sich beim Überhitzen unter Explosion und Flammenerscheinung. Die daraus hergestellten Chloratgemische sind demgemäß etwas empfindlicher und wegen des höheren Prozentgehaltes an Sauerstoff, der etwa ein Sechstel des Gewichtes mehr vergasbare Bestandteile zuzusetzen gestattet, sprengkräftiger als die Kaliumchloratsprengstoffe. Das Natriumchlorat ist aber etwas hygroskopisch, der daraus gefertigte Sprengstoff muß daher in sorgfältig paraffinierten Hüllen patroniert werden.

Kaliumperchlorat, $KClO_4$.

Von großer Wichtigkeit ist das Natriumchlorat als Rohstoff für die Darstellung des Natriumperchlorats auf elektrolytischem Wege und weiterhin des Kaliumperchlorats aus diesem durch chemische Umsetzung.

---

[1] Vgl. Berthelot, „Sur la force etc." **2**, 178; Compt. rend. **129**, 927 (1899); Mém. poudr. salp. **10**, 280 (1899/1900); Lobry de Bruyn, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 633; A. Dupré, Journ. soc. chem. ind. **21**, 217 (1902); Guttmann, Chem. Zeitschr. **1**, 253 u. 404 (1901/02).

[2] Vgl. Rep. insp. expl. **135** (1899); Mém. poudr. salp. **10**, 271 (1899/1900).

[3] Vgl. Meller, „Das Penkertsche Zündverfahren", Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 272 (1916).

Neben dieser Darstellung gewinnt man das Kaliumperchlorat auch durch Erhitzen von Kaliumchlorat [1]) und bei der Reinigung des Chilesalpeters, der sowohl für landwirtschaftliche Zwecke als auch als Rohstoff für die Herstellung des Kalisalpeters für Zwecke der Schwarzpulverfabrikation möglichst frei von Kaliumperchlorat sein muß [2]). Es können von diesem Salz bis zu 4 Proz. im Chilesalpeter vorhanden sein.

Die Zersetzung des Kaliumperchlorats [3]) in Sauerstoff und Chlorkalium ist endothermischer Natur: $KClO_4 = KCl + 2O_2 - 7{,}8$ Cal; das Kaliumperchlorat ist daher kein Sprengstoff und es ähneln die Kaliumperchloratmischungen mit nicht explosiblen Bestandteilen dem Schwarzpulver bzw. den Kaliumnitratsprengstoffen. Eine Mischung von Kaliumperchlorat mit Paraffinöl (85 : 15) gibt z. B. im Trauzlschen Bleiblock nur eine ganz geringe Aufbauchung (60 ccm). Es verhält sich wie Schwarzpulver, während das entsprechende Gemisch mit Kaliumchlorat (90 : 10) eine Aufbauchung von 220 ccm liefert. Der verhältnismäßig hohe Sauerstoffgehalt gestattet aber die Herstellung von Sprengstoffen, die eine größere Gasmenge als Schwarzpulver und auch als die Chloratsprengstoffe geben. Die Kaliumperchloratsprengstoffe haben daher eine etwas (um etwa 10 bis 15 Proz.) größere Sprengwirkung als diese.

Die Gewichtsersparnis an Kaliumperchlorat gegenüber Kaliumchlorat auf Grund seines höheren Sauerstoffgehaltes beträgt wegen des höheren Molekulargewichtes nur etwa 5 Proz. (s. S. 361), so daß der höhere Preis nicht ausgeglichen wird.

Zu dem höheren Preis kommt die schwerere Detonierbarkeit; beide haben zur Folge, daß das Kaliumperchlorat gewöhnlich nicht als Grundlage, sondern nur als Zusatz zu Sprengstoffen (s. S. 302, Anm. 6 u. 315), namentlich zu den Ammonsalpetersprengstoffen, verwendet wird.

Wesentlich begünstigt wird die Verwendbarkeit durch die geringere chemische Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Chlorat. Diese Eigenschaft macht sich nicht nur bei chemischen Einwirkungen (Säuren und Reduktionsmitteln), sondern auch bei Wärme- und mechanischen Einflüssen geltend. Die Perchloratsprengstoffe entzünden sich bei höherer Temperatur und sind gegen Schlag und Reibung unempfindlicher als die Chloratsprengstoffe (s. auch S. 360).

Kaliumperchlorat wurde zuerst von Nisser [4]) an Stelle von Kaliumchlorat empfohlen und noch in jüngster Zeit sind einfache Mischungen

---

[1]) Siehe die Literatur unter Anm. 1, S. 346; ferner Meyer, D. R.-P. Nr. 300 713 (1915).

[2]) Vgl. Lenze u. Bergmann, V. intern. Congr. f. angew. Chem., Berlin 1903, 2, 394 (1904).

[3]) Vgl. Berthelot, „Sur la force etc." 2, 321.

[4]) Brit. Pat. 1934 (1865); 1375 (1868).

aus Kaliumperchlorat mit Ferro- und Ferricyansalzen als direkt explodierbare Sprengstoffe patentiert worden [1]).

Ammoniumperchlorat, $NH_4 . ClO_4$.

Das Ammoniumperchlorat [2]), das auf ähnliche Weise wie das Kaliumperchlorat durch Umsetzung von Natriumperchlorat [3]) gewonnen wird, ist wie das Kaliumchlorat für sich explosiv. Seine Zersetzung ist gleichfalls exothermisch. Es kommt hierin dem Ammonnitrat sehr nahe, hat aber mehr verfügbaren Sauerstoff als dieses (34 gegenüber 20 Proz.), dagegen weniger als Kalium- und Natriumnitrat, -chlorat und -perchlorat. Da es, wie das Ammonnitrat vollständig vergasbar ist, liefert es sehr kräftige Sprengstoffe [4]), die energiereicher und wegen der höheren Dichte brisanter als die Ammonnitratsprengstoffe sind und nach der Wirkung im Trauzlschen Bleizylinder beurteilt, die Chloratsprengstoffe um etwa 70 Proz. übertreffen. Gegen mechanische Einwirkungen sind sie ebenso empfindlich wie diese, gegen Wärmeeinwirkungen etwas unempfindlicher, aber empfindlicher als die Kaliumperchloratgemische. Es kommt also auch hier der endothermische Vorgang bei der Zersetzung des Ammonperchlorats zur Geltung. In verdichtetem Zustande sind die Ammonperchloratsprengstoffe verhältnismäßig schwer detonierbar.

Ammonperchlorat [5]) ist zuerst von Nobel [6]) als Sprengstoffzusatz erwähnt. Die ersten eigentlichen Ammonperchloratsprengstoffe sind aber erst im Jahre 1895 von Avisi [7]) angegeben worden, der das Ammonperchlorat als Ersatz der in den verschiedensten Sprengstoffen bisher benutzten Sauerstoffträger empfiehlt. Von diesen Sprengstoffen stellen die Manlianite schwarzpulverartige Sprengstoffe, das Cannel-coal-powder [8]) eine Mischung mit Cannelkohle, die Cremonite Mischungen mit Pikrinsäure, Trinitrokresol und ihren Salzen, die Kratite Mischungen mit Nitroglycerin und Nitrocellulose dar. Fast gleichzeitig mit Alvisi wendete Carlson [9]) in den Carlsoniten das Ammonperchlorat neben Kohle, Holzmehl, Zucker und Kohlenwasserstoffen an.

---

1) D. R.-P. Nr. 177687 (1905).

2) Vgl. Berthelot, „Sur la force etc.“ **2**, 113 u. 187; Lheure, Mém. poudr. salp. **12**, 16 (1903/04); Dautriche, ebenda **14**, 209 (1906/07).

3) Vgl. auch D. R.-P. Nr. 309550 (1916).

4) Vgl. Alvisi, Gazz. chim. ital. **31**, I, 221 (1901); Lheure, Mém. poudr. salp. **12**, 16 (1903/04); Carbonelli, L'industr. chimica **10**, 209, 225, 245 (1910).

5) Über Herstellung durch doppelte Umsetzung vgl. D. R.-P. Nr. 309550 (1916).

6) Brit. Pat. 1471 (1888).

7) Gazz. chim. ital. **29**, I, 121, 399 u. II, 64, 478 (1899); V. intern. Congr. f. angew. Chem., Berlin 1903, **2**, 467 (1904); vgl. auch Brit. Pat. 9190 u. 25838 (1898).

8) Vgl. auch Belg. Pat. 148189 (1900).

9) D. R.-P. Nr. 94516 (1896); Brit. Pat. 10362 (1897); Norw. Pat. 5403 (1896).

Bei der Detonation entwickelt das Ammonperchlorat Salzsäure, die in den Gruben gesundheitsschädigend wirkt. Man setzt daher zur Bindung der Säure Alkalisalze[1], besonders Nitrate[2], zu und erreicht dadurch neben unschädlichen Schwaden erhöhte Wettersicherheit infolge der Bildung von Alkalichloriden. Carbonelli[3] schlägt zur Bindung der Salzsäure Mangan und seine Salze vor. Die Sprengkraft wird jedoch durch diese verdünnenden oder endothermisch sich zersetzenden Zusätze vermindert.

Organische Chlorate und Perchlorate.

Der naheliegende Gedanke, organische Salze der Chlor- und Überchlorsäure an Stelle der Mischungen der anorganischen Chlorate usw. mit organischen Stoffen als Sprengstoffe in die Technik einzuführen, hat zu mannigfachen Vorschlägen und Versuchen in dieser Richtung Veranlassung gegeben. Derartige Salze müssen wegen ihrer molekularen Bindung erheblich brisanter und sprengkräftiger sein als die stets unvollkommenen Mischungen. Sie sind daher auch zum Teil auf ihre Brauchbarkeit als Knallsätze (siehe S. 433 f.) geprüft, aber bisher nicht als brauchbar befunden worden. Allerdings sind sie in ihrer Mehrzahl, namentlich soweit es sich um Chlorate handelt, leicht zersetzlich und daher wenig lagerbeständig. Da außerdem die Zugänglichkeit des basischen Ausgangsstoffs — es kommen hauptsächlich Amidoverbindungen in Betracht — eine Rolle spielt, ist die Auswahl gering, so daß bisher in der Literatur nur wenige Salze erwähnt sind. Von diesen haben vorläufig nur die Äthylendiamin-[4], Dicyandiamidin[5] und besonders die Guanidinsalze[6] wegen ihrer verhältnismäßig leichten Zugänglichkeit einige Bedeutung. Als praktisch brauchbarer Sprengstoff kann zunächst aber nur das Guanidinperchlorat angesprochen werden[7].

Ester der Chlor- und Überchlorsäure[8].

Die Chlor- und Perchlorsäureester, die gleichfalls sehr kräftige Sprengstoffe abgeben müßten, sind offenbar noch viel weniger stabil als die eigentlichen Salze, so daß sie nur theoretisches Interesse bieten.

---

1) Marin, Belg. Pat. 140233 (1899).

2) Franz. Pat. 370813 u. 370899 (1906); Schweiz. Pat. 38593 (1906).

3) Franz. Pat. 409684 (1909).

4) Stähler, D.R.-P. Nr. 288114 u. 290999 (1915).

5) Rintoul, Beckett u. a., Brit. Pat. 14706 (1915).

6) Marckwald, D. R.-P. Nr. 309297 (1916).

7) Über die Eigenschaften anderer (Anilin-, Nitroanilin-, Phenylendiamin-) Salze vgl. Spallino, Ann. chim. appl. **1**, 435 (1914); Über die Hydrazinsalze vgl. Salvadori, Gazz. chim. ital. **37**, II, 32 (1907); Turrentine, Journ. amer. chem. soc. **37**, 1122 (1915).

8) Vgl. Escales, „Chloratsprengstoffe", S. 195, Leipzig 1910; Stettbacher, Zeitschr. f. angew. Chem. **30**, I, 271 (1917).

Auch organische Metallverbindungen der Chlor- und Überchlorsäure sind als Sprengstoffe, im besonderen als Knallsätze für Sprengkapseln (s. S. 435), versucht worden.

Allgemeine Zusammensetzung und Beschaffenheit. Der Hauptnachteil sämtlicher Chlorat- und Perchloratsprengstoffe ist, wie bereits erwähnt, die Empfindlichkeit gegen kalorische und mechanische Einwirkungen. Das Bestreben der Sprengstoffindustrie ist daher in erster Linie darauf gerichtet gewesen, diesen Nachteil, wenn nicht zu beseitigen, so doch bei der praktischen Handhabung auszuschalten. Dies gelingt am besten mit Stoffen, die

1. wenig reaktionsfähig sind,
2. nicht, oder nur wenig explosiv sind,
3. auch bei längerer Lagerung weder unter der Einwirkung von Wärme, noch von Feuchtigkeit mit dem Hauptbestandteil in Reaktion treten,
4. dem Sprengstoff eine weiche und plastische Beschaffenheit dadurch verleihen, daß sie die Chloratteilchen einhüllen und so die Ausübung eines harten Stoßes auf die Mischung verhindern,
5. bei der Lagerung und Beförderung des Sprengstoffs sich nicht durch Ausschwitzen oder Auskristallisieren absondern.

Der ersten Bedingung genügten die in früherer Zeit versuchten Stoffe, wie Schwefel, Kohle, Zucker, Ferro- und Ferricyankalium usw., deren Hauptvertreter[1]) die direkt explodierbaren, nicht handhabungssicheren „Chloratpulver“ waren, nicht. So war das Pulver von Berthollet (s. S. 3), das dem Schwarzpulver nachgebildet war und das „weiße“ oder „deutsche Schießpulver“ („Teutonit“) von Augendre[2]) aus

2 Tln. Kaliumchlorat,
1 Tl. Zucker,
1 „ Blutlaugensalz

zusammengesetzt. Auch als man an Stelle des Schwefels im Bertholletschen Pulver Schwefelverbindungen, an Stelle des Zuckers im Pulver von Augendre Stärke, Sägespäne, Galläpfel und andere Cellusosesubstanzen, besonders aber nach dem Vorschlage von Designolle und Castelhaz[3]) Kaliumpikrat anwandte und das Kaliumchlorat teilweise durch Kaliumbichromat und durch Nitrate ersetzte, wurde diese Bedingung nicht erfüllt. Es trat dies erst ein, als man an die Stelle dieser Bestandteile die oben erwähnten abschwächenden oder weich

---

[1]) Über andere hier nicht erwähnte Vorschläge vgl. Girard u. Laroche, a. a. O., S. 233; Escales, „Chloratsprengstoffe“, S. 76.

[2]) Compt. rend. **30**, 179 (1850); vgl. auch Dingl. polyt. Journ. **115**, 379 (1850); Wagn. Jahresber. **6**, 209 (1860); Pohl, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien. **41**, 634 (1860); Hudson, Chem. news **4**, 105, 149 (1861).

[3]) Brit. Pat. 3469 (1867).

machenden Stoffe setzte. Zuerst verwendeten Hall und Wells[1]) Kautschuk, Halm[2]) Walrat, Oliver[3]) Bienenwachs, Talg und Harz.

Auf die Verwendbarkeit flüssiger aromatischer Nitroverbindungen hatte Sprengel (s. S. 386, Anm. 4) hingewiesen. Später haben Wahlenberg[4]), Tschirner[5]) u. a. ganz allgemein die aromatischen Nitroverbindungen benutzt.

Organische Nitrate enthielt das Vigorit von Björkmann[6]), Nitrobenzol-Nitrocellulose-Gelatine das Kinetit von Petry und Fallenstein[7]).

Tschirner[8]) hat auch auf die Verwendbarkeit von Teer neben den Nitroverbindungen aufmerksam gemacht, einen Stoff, der dann später in dem Pyrodialyt von Turpin[9]) zu einer für Sprengstoffe geeigneten Mischung geführt hat.

Ebenso ist das von Himly und Trütschler v. Falkenstein[10]) zuerst verwendete Paraffin später von Lheure (s. S. 365) wieder aufgegriffen worden.

Außer Paraffin wurden auch Stearinsäure[11]) und Dextrin neben Natriumcarbonat[12]) und eine Reihe anderer organischer Stoffe als Zusatz empfohlen.

Alle diese zuletzt genannten Vorschläge beziehen sich bereits auf Sprengstoffe, die nicht mehr durch Flamme direkt explodierbar sind. Diese Sprengstoffe sind jedoch, soweit die Zusatzstoffe neben dem Chlorat die einzigen Bestandteile sind, verhältnismäßig wenig sprengkräftig. Es war daher ein Fortschritt, als Street[13]) neben diesen Stoffen niedrig

---

[1]) Brit. Pat. 1062 (1863).

[2]) Brit. Pat. 960 (1867).

[3]) Brit. Pat. 1800 (1869).

[4]) Brit. Pat. 2422 (1876).

[5]) D. R.-P. Nr. 15508 (1880); Brit. Pat. 447 (1880).

[6]) Brit. Pat. 2459 (1875).

[7]) D. R.-P. Nr. 31786 (1884); Brit. Pat. 10986 (1884).

[8]) A. a. O. vgl. auch Evelyn-Liardet, Brit. Pat. 19931 (1893); Amer. Pat. 521021 (1894) (Perchlorat neben Teer u. Pikrinsäure).

[9]) Brit. Pat. 2139 (1883); Franz. Pat. 189426 (1888), 278789 (1898); Mém. poudr. salp. **2**, 592 u. 600 (1884—1889); Mon. scient. **53**, 375 (1899); vgl. auch v. Stubenrauch, D. R.-P. Nr. 95278 (1896) u. 104505 (1898).

[10]) D. R.-P. Nr. 19432 u. 23258 (1882); Brit. Pat. 1969 (1882); Dingl. polyt. Journ. **255**, 345 (1885).

[11]) Le Maréchal, Franz. Pat. 167943 (1885); Liouville, Mém. poudr. salp. **2**, 628 (1884—1889).

[12]) Nobel, Brit. Pat. 6431 (1896).

[13]) D. R.-P. Nr. 100522 (1897); Brit. Pat. 9970 u. 13724 (1897) (Verwendung von in fetten Ölen gelösten Nitro- oder Azoverbindungen); Franz. Pat. 267407 (1897); D. R.-P. Nr. 100523 (1897) (Verwendung von in Mineralölen gelösten Azobenzolen); D. R.-P. Nr. 117051 (1898); Brit. Pat. 12761 (1898) (Verwendung von Nitroglycerin, Nitrocellulose, Anilinpikrat neben Nitroverbindungen); D. R.-P. Nr. 118102 (1898); Brit. Pat. 12760 (1898) (Verwendung geschwefelter Öle); Zusatz zum Franz. Pat. 267407 vom 24. August 1897; Brit. Pat. 24468 (1898); Zusatz zum Franz. Pat. 26740 vom 24. Mai 1898 (Ersatz der Nitrokörper durch Pech und Teer).

schmelzende Mischungen von nitrierten aromatischen Nitroverbindungen in geeigneter Weise anwandte und dadurch kräftige und verhältnismäßig unempfindliche Sprengstoffe erzeugte. Die praktisch gebrauchten Streetschen Sprengstoffe enthalten als abschwächenden Bestandteil Ricinusöl. Sie werden heute allgemein nach ihrem Herstellungsort Chedde in Hochsavoyen als „Cheddite" bezeichnet, welcher Name zuerst in England gebraucht wurde.

An Stelle der von Street benutzten Mischungen von Ölen mit einfachen und zusammengesetzten Nitroverbindungen („Pikronitronaphthalin", „Pikroazobenzol") hat Bonnet[1]) konsistente Fettsäuren, Girard durch Seifen konsistent gemachte Öle[2]), sowie die S. 226 erwähnten niedrig schmelzenden molekularen Mischungen der aromatischen Nitroverbindungen[3]) ohne Ölzusatz, Carlson[4]), Mischungen von Nitro- und Azokörpern mit nitriertem Harz und Mehl empfohlen, während Thomas[5]) gleichfalls unter Ausschluß von Ölen usw. Mischungen von Nitrotoluolen zum Teil in mit Nitrocellulose gelatiniertem Zustande verwendet. Ferner finden sich in der Patentliteratur tierische Fette, wie Schweinefett, der bereits erwähnte Talg [im Sprengstoff Sebomit, s. auch S. 362[6])], ferner Petroleumprodukte neben Paraffin[7]) und Vaselin[8]) als Zusätze angegeben. Die Pikrinsäure enthaltenden Mischungen, die in den betreffenden Patentschriften aufgezählt sind, genügen jedoch nicht der dritten der oben genannten Anforderungen.

Ein Nachteil dieser plastischen Chloratsprengstoffe ist, daß sie entweder infolge von Verharzungen der Öle und Fette, infolge des Auskristallisierens gewisser Bestandteile, hauptsächlich aber infolge von Zusammensintern im Laufe der Zeit ihre weiche Beschaffenheit verlieren, hart werden[9]) und dadurch an Detonationsfähigkeit (siehe S. 220) einbüßen. Besonders stark tritt das Erhärten bei Sprengstoffen ein, die leicht schmelzbare oder flüssige Bestandteile (Nitroverbindungen, Paraffin usw.) enthalten und bei Ammonperchloratsprengstoffen, denen hygroskopische Salze (Natriumnitrat) beigemischt sind. Als Mittel zur Verhinderung dieser Erscheinung ist u. a. der Zusatz von

---

[1]) D. R.-P. Nr. 124237 (1900).

[2]) D. R.-P. Nr. 119593 (1900); Brit. Pat. 214 (1900).

[3]) Brit. Pat. 6045 (1905).

[4]) Schwed. Pat. 30530 u. 30531 (1910); Brit. Pat. 5707 (1910); Amer. Pat. 1038847 u. 1043042 (1912).

[5]) Brit. Pat. 8746 (1905); Amer. Pat. 826389 (1905); Franz. Pat. 359562 (1905).

[6]) Louis, Brit. Pat. 4372 (1905).

[7]) Louis, Franz. Pat. 418675 (1910); Brit. Pat. 12246 (1911).

[8]) Steele, Brit. Pat. 22095 (1910).

[9]) Vgl. Lheure, Mém. poudr. salp. **13**, 144 (1905/06); Dautriche, ebenda, S. 282; **14**, 31, 33 (1906/07); **15**, 140 (1909/10); ferner ebenda **14**, 194, 224 (1906/07) (Ursachen).

Korkmehl[1]) und Kieselgur[2]) empfohlen worden. Wenn das Erhärten auf das nachträgliche Festwerden schwer erstarrender Stoffe (Mischungen von Nitroverbindungen u. ä.) zurückzuführen ist, so kann man ihm dadurch vorbeugen, daß man das fertige Gemisch vor der Patronierung längere Zeit lagern läßt (s. S. 358).

Man hat auch versucht, durch gewisse Zusätze („Erreger") die Detonierbarkeit zu steigern. Als solche Zusätze hat man Metalloxyde[3]), Kaliumpermanganat[4]), Kupferchlorür[5]), bei Kalium- und Ammonperchloratsprengstoffen auch Kaliumchlorat, das schon in ganz geringer Menge, 0,005 bis 1 Proz., wirksam sein soll, usw. vorgeschlagen; doch wird dadurch wiederum die Empfindlichkeit gegen Wärme- und mechanische Einwirkungen nicht unbeträchtlich erhöht.

Den Nachteil des Zusammensinterns vermeiden Chloratsprengstoffe, die mit Hilfe von Bindemitteln in einen körnigen Zustand übergeführt worden sind, doch genügen sie der vierten Anforderung nicht. Wenn aber bei ihnen die Möglichkeit einer Staubbildung (s. S. 320) ausgeschlossen ist, sind auch sie durch Flamme schwer entzündlich. Auch dieses Verfahren zur Herstellung von Chloratsprengstoffen ist wiederholt versucht worden, und zwar haben Tschirner[6]) zum Körnen Gummi und Harze, Himly und Trütschler v. Falkenstein (s. oben) Paraffin, Kautschuk, Asphalt, Pech, Hannan[7]) gleichfalls Paraffin, Harz und andere Stoffe, Lyte und Lewall[8]), sowie Schnebelin[9]) Stärke, v. Brauk Canaubawachs[10]), Harz und Gummiarten[11]) vorgeschlagen. Diese Vorschläge sind schließlich in dem bereits früher in den Vereinigten Staaten hergestellten Kometpulver[12]) und in dem neuerdings in Deutschland und England verwendeten Chloratsprengstoff von Steele[13]) praktisch ausgenutzt worden. Das Kometpulver bestand aus $^2/_3$ Kaliumchlorat und $^1/_3$ Fichtenharz, während der Steelesche Sprengstoff, der in Deutschland Silesiapulver, in England Colliery Steelite (s. S. 365) genannt wird, unter Verwendung eines mit Salpetersäure behandelten Harz-Stärke-Gemisches (s. S. 358) hergestellt ist. Auch die letzte von Turpin

---

[1]) Franz. Pat. 458547 (1912).
[2]) D. R.-P. Nr. 313016 (1918).
[3]) Vgl. Anm. 1, S. 366.
[4]) Vgl. Anm. 3, S. 355; Bunge, D. R.-P. Nr. 303289 (1917).
[5]) D. R.-P. Nr. 183355 (1905).
[6]) Brit. Pat. 3846 (1880).
[7]) Brit. Pat. 4846 (1882).
[8]) Brit. Pat. 14379 (1884).
[9]) Brit. Pat. 9359 (1892).
[10]) D. R.-P. Nr. 53420 (1889).
[11]) D. R.-P. Nr. 57732 (1889); Brit. Pat. 5027 (1891).
[12]) Vgl. Guttmann, Dingl. polyt. Journ. **265**, 277 (1887).
[13]) Amer. Pat. 799687 (1904). Über sprengtechnisches Verhalten vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **15**, 181 (1909/10). Über Nitrophthalsäure als Zusatz vgl. Steele, Bower u. Pöhlmann, Brit. Pat. 14676 (1901); Amer. Pat. 762447 (1903).

vorgeschlagene, gegen Flamme unempfindliche Sorte von Pyrodialyt[1]) (s. S. 352), besteht aus Kaliumchlorat und Harz im Verhältnis 85:15.

Schlagwettersichere Chlorat- und Perchloratsprengstoffe. Auch schlagwettersichere Sprengmittel können mit Hilfe der Chlorate und Perchlorate erhalten werden. Hier hat sich besonders das Kaliumperchlorat bewährt, weil es wegen seiner geringeren Reaktionsfähigkeit auch in Mischung mit Ammonsalpeter angewendet werden kann. Der erste dieser Kaliumperchlorat enthaltenden wettersicheren Sprengstoffe war das Permonit (s. S. 369).

Sprengelsche Chloratsprengstoffe. Noch auf einem anderen Wege sucht man nach dem Vorschlage von Sprengel (s. S. 386) die Gefährlichkeit der Chloratsprengstoffe bei der Handhabung zu umgehen, nämlich durch Vermischung der Bestandteile erst kurz vor dem Gebrauch. Dieser Weg ist seinerzeit bei dem zu den Sprengungen im Hafen von New York benutzten Sprengstoff Rackarock[2]) (Nitrobenzol neben Kaliumchlorat) und neuerdings bei dem in Frankreich eingeführten Promethée (s. S. 366), sowie bei dem in Deutschland gebrauchten Sprengstoff Miedziankit (s. S. 366) beschritten worden[3]).

Durch ein Herstellungsverfahren, wie es bei diesen Sprengstoffen angewendet wird, sind jedoch wohl die Gefahren bei der Fabrikation im großen und beim Transport, nicht aber bei der eigentlichen Handhabung, z. B. beim Besetzen der Bohrlöcher usw. ausgeschaltet. Es fragt sich auch, ob die Herstellung eines Sprengstoffs am Verbrauchsorte von seiten des Bergmannes, wenn sie in ausgedehntem Maße stattfindet, wirklich empfehlenswert ist[4]), zumal eine gründliche Vermischung der Bestandteile am Verbrauchsorte nicht in gleichem Grade gewährleistet ist, wie im Fabrikationsbetrieb.

Fabrikation. Die Fabrikation der Chloratsprengstoffe zeichnet sich durch große Einfachheit aus, da die leichte Zersetzlichkeit des Chlorats eine so innige Vermischung wie beim Schwarzpulver entbehrlich macht. Durch den Zusatz der abschwächenden Bestandteile wird ferner die Explosionsübertragung verringert, wodurch die Fabrikation auch

---

[1]) Franz. Pat 296964 (1900). Über sprengtechnische Eigenschaften vgl. Lheure, Mém. poudr. salp. **11**, 53 (1901).

[2]) Vgl. Divine, Brit. Pat. 5584 u. 5569 (1881); 5624 u. 5625 (1883); D. R.-P. Nr. 28969 u. 29665 (1883); Gill, Amer. Pat. 683929 (1901) (Zusatz von Marmorstaub); vgl. auch Gubányi, „Das Rackarocksprengpulver", Budapest 1901.

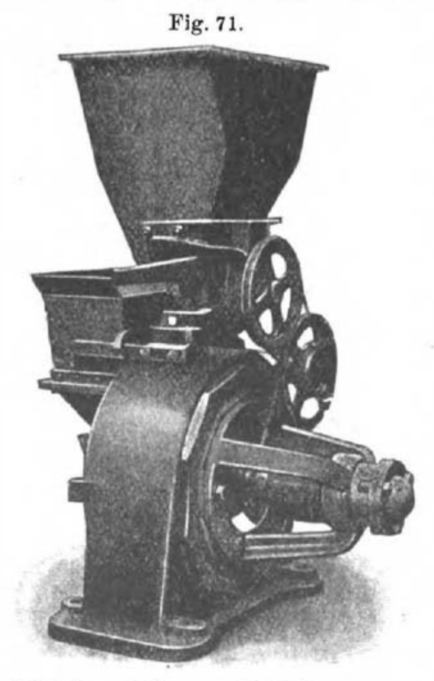
[3]) Vgl. auch Kirsanoff, D. R.-P. Nr. 150113 (1901) u. Fiedler, Brit. Pat. 8101 u. 23284 (1901) (Kaliumchlorat u. -permanganat neben Terpentinöl, Nitrobenzol u. Phenol); Barthélemy, Amer. Pat. 829326 (1905) (Kaliumchlorat neben nitriertem, flüssigem Kohlenwasserstoffgemisch und Paraffin).

[4]) Vgl. auch Woltersdorf, Zeitschr. d. oberschl. berg- u. hüttenm. Vereins 1912, August; Glückauf **48**, 895, 1528 (1912); Frh. v. Schleinitz, Zeitschr. d. oberschl. berg- u. hüttenm. Vereins 1913, S. 14; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 114 (1913); Glückauf **49**, 106 (1913).

verhältnismäßig ungefährlich wird. Voraussetzung ist dabei aber, daß man die Rohstoffe in feuchtem Zustande vermischt und Stoffe, die eine Selbstentzündung zur Folge haben, fernhält. Die Chloratsprengstoffe haben dadurch einen großen Vorzug vor den Nitroglycerinsprengstoffen und dem Schwarzpulver. Wegen der einfachen Fabrikation und des billigen Rohstoffs ist der Preis verhältnismäßig niedrig.

Die Zerkleinerung des Chlorats [1]) wird in schnellaufenden Excelsiormühlen (s. Guttmann, „Die Industrie usw.", S. 170), Schlagkreuzmühlen [Desintegratoren, Perplexmühlen u. a.] [2]) vorgenommen. Dabei muß Sorge getragen werden, daß sich keine organischen Bestandteile (Schmieröl usw.) mit dem Chlorat vermischen. Eine neuere Konstruktion einer solchen Mühle, der Matadormühle von Kirberg und Hüls in Hilden bei Düsseldorf, zeigen die Fig. 71 und 72. Die Mahlkammer besteht bei dieser Mühle aus in mehreren konzentrischen Ringen angeordneten, stählernen Schlagkörpern, die an einer rasch umlaufenden Scheibe befestigt sind und in den Zwischenräumen konzentrischer zylindrischer Brechroste rasch umlaufen. Außen ist die Mahlkammer durch einen Siebrost begrenzt und durch einen Gußkörper staubdicht abgeschlossen. Das Mahlgut wird mit einem Fülltrichter aufgegeben, aus welchem eine besondere Speisevorrichtung es selbsttätig und gleichmäßig nach der Mitte der Mahlkammer bringt. In der Mahlkammer wird es von den Schlagkörpern gefaßt, an den Rostkanten gebrochen, so daß es durch die Rostspalten dringt. Diese verengen sich mit zunehmendem Durchmesser der Brechroste, so daß die Teile immer feiner werden, je weiter sie von innen nach außen gelangen. Der Siebrost gestattet den Austritt nur in der durch seine Öffnungen bedingten Feinheit.

Fig. 71.



Matadormühle zum Zerkleinern von Kaliumchlorat (Außenansicht).

Das Trocknen des Chlorats und Perchlorats kann in mechanischen Vorrichtungen, wie sie beim Ammonsalpeter (s. S. 323) üblich sind, vor-

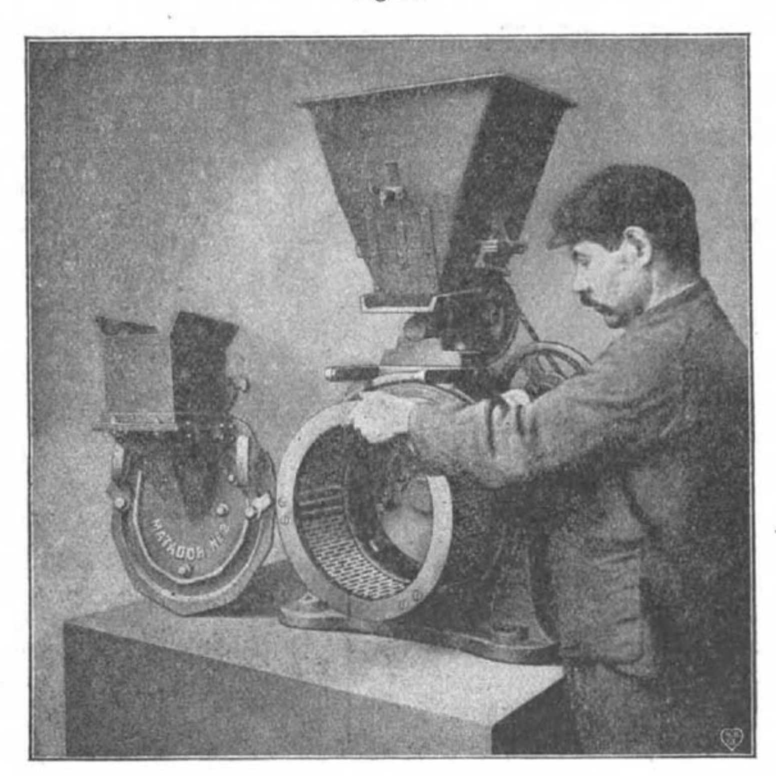
[1]) Über Zerkleinerung anderer Rohstoffe vgl. Wiard, Chem. eng. **16**, 449 (1917).

[2]) Über die verschiedenen Konstruktionen vgl. Engelbrecht, Chem.-Ztg. **42**, 150 (1918).

genommen werden. Es müssen dabei dieselben Vorsichtsmaßregeln (Fernhalten organischer Stoffe) wie beim Zerkleinern beachtet werden.

Bei den plastischen Sprengstoffen [Chedditen][1]) vermischt man die aromatischen Nitrokörper mit den Ölen, Fetten usw. in angewärmten doppelwandigen Becken aus emailliertem Gußeisen, wobei man die Wärme unter Umständen bis zum Schmelzpunkte der Nitrokörper steigert. In die so erhaltene Mischung oder Lösung rührt man zuerst die Zusatz-

Fig. 72.



Matadormühle zum Zerkleinern von Kaliumchlorat (Innenansicht).

stoffe, dann das gepulverte und gesiebte Chlorat mit Hilfe eines Holzspatels ein und mischt so lange durch, bis sich keine weißen Chloratteilchen mehr erkennen lassen. Dann wird die Masse auf breiten Tischen ausgebreitet und abwechselnd mit Mangelhölzern ausgewalzt und zusammengeschaufelt. Sie ballt sich dabei zu mehr oder weniger großen Körnern zusammen, und zwar besteht der größere Teil aus feinen, der kleinere aus groben Körnern. Die feinen Körner siebt man ab, während die groben auf den Sieben zurückbleibenden Körner in kleineren Por-

---

[1]) Morin, Mém. poudr. salp. **11**, 22 (1901); Bergmann u. Lenze in Escales, „Chloratsprengstoffe", S. 126 ff. u. 145 ff.

tionen mit den nachfolgenden Chargen vermengt werden. Die Gewichtsverhältnisse werden mehrmals vor und nach dem Durchkneten geprüft.

Bei Kaliumperchloratsprengstoffen nimmt man das Vermischen der trockenen Bestandteile (Perchlorat, Ammonsalpeter, wettersichermachende Zusätze usw.) auf Tellerapparaten (s. S. 324) vor, während die Nitrokörper, soweit sie die Gefahr erhöhen, in Werner-Pfleiderer-Apparaten unter den nötigen Schutzmaßnahmen (umwallte Gebäude, Maschinenantrieb von außen) beigemengt werden. Besser verwendet man, um gefährliche Reibungen auszuschließen, Mischmaschinen mit senkrecht stehenden Wellen, deren Lager außerhalb des Mischbehälters liegt, wie sie bei Guttmann, „Die Industrie usw.“, S. 500 beschrieben sind.

Das Körnen nimmt man meist derart vor, daß man die fertige Paste mehrmals, teilweise bei erhöhter Temperatur (30 bis 35°), durch Siebe reibt.

Vor dem Patronieren wird der (plastische) Sprengstoff in Zwischenlager gebracht, in denen er 48 Stunden verbleibt, bis die Nitrokörper wieder erstarrt sind (s. S. 354).

Das Patronieren geschieht beim Cheddit in Holzformen, die eine Bohrung vom Durchmesser der Patronen haben, mit Hilfe von Holzstempeln. Es steht aber nichts im Wege, die Patronierung bei den weniger empfindlichen Gemischen, wie sie die Cheddite darstellen, mit Hand- (Dynamit-) Patroniermaschinen vorzunehmen, wenn dabei eine allzu große Verdichtung, die die Detonationsfähigheit behindert, vermieden wird.

Das Turpinsche Pyrodialyt aus Kaliumchlorat und Harz soll nach den Patentangaben (s. S. 352 u. 355) durch Behandeln der Mischung mit $2^1/_2$proz. Alkohol in einer Trommel mit Glaskugeln hergestellt werden, während das Silesia-Pulver[1]) durch Überbrausen der in dünner Schicht ausgebreiteten staubförmigen Mischung mit Alkohol oder einem anderen das Chlorat nicht lösenden Mittel unter leichtem Durchrühren in die nötige Kornform gebracht wird. Das Körnen auf anderem Wege, z. B. durch Wälzen trockener Kerne in pulverförmigem Sprengstoff, Anfeuchten mit Wasser und Wiederholung des Wälzens unter weiterer Zugabe von staubförmigem Stoff usf.[2]), wie dies in ähnlicher Weise früher bei Sprengpulver in Frankreich (vgl. Guttmann, „Die Industrie usw.“, S. 196) geschah, oder durch Behandeln mit Wasserdampf, hat bei den Chloratsprengstoffen den Nachteil, daß sich beim Eintrocknen des gelösten Teiles Krusten bilden, die sich an den Wandungen der Apparate festsetzen und nicht ohne Gefahr entfernen lassen.

---

[1]) Frh. v. Schleinitz, D. R.-P. Nr. 188829 (1902); vgl. auch Escales, „Chloratsprengstoffe“, S. 143 ff. Über Herstellung des „nitrierten“ Harz-Mehlgemisches vgl. D. R.-P. Nr. 224153 (1902); ferner Brit. Pat. 7719 (1911).

[2]) Hoynes, D. R.-P. Nr. 288113 (1914).

Bei der Herstellung von Chloratmischungen muß die direkte Vermischung der leicht entzündlichen Bestandteile mit dem Chlorat möglichst vermieden werden. Ferner ist es, da die Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen von dem Gehalt an Chlorat abhängig ist, nötig, die Mischungsverhältnisse streng einzuhalten und die Vermischung sehr gründlich durchzuführen. Solange eine gute Durchmischung noch nicht erzielt ist, erfordert die mechanische Bearbeitung wegen der leichteren Explodierbarkeit der chloratreicheren Gemische große Vorsicht. Um eine Gewähr für eine gute Durchmischung zu haben, werden daher in Frankreich die Chloratsprengstoffe mit Farbstoffen vermengt (s. S. 364). Schließlich ist bei der Fabrikation der Chloratsprengstoffe peinlichste Sauberkeit das erste Erfordernis. Die Gefäße und Geräte sind stets sehr rein zu halten. Auch ist zu beachten, daß die hölzernen Gerätschaften und namentlich die Kleider der Arbeiter, sowie der Kehricht [1]) in den Arbeitsräumen durch Aufnahme von Chloratstaub sehr feuergefährlich werden. Besonders fest setzt sich — wegen seiner Hygroskopizität — der Natriumchloratstaub an den Geräten und Kleidern an [2]); die Geräte müssen daher von Zeit zu Zeit regelmäßig (etwa halbjährlich) gründlich ausgewaschen werden [3]).

Produktion. Das Bedürfnis nach brauchbaren Chloratsprengstoffen zeigt am besten der Aufschwung, den die Chedditfabrikation seit Anfang dieses Jahrhunderts genommen hat. Während die Produktion [4])

im Jahre 1904 etwa 410 000 kg

betrug, war sie bereits

im Jahre 1906 auf 1 200 000 „
1908 „ 1 700 000 „

gestiegen. In derselben Zeit nahm nach den Angaben von Girard und Laroche die Produktion der Cheddite mit Kaliumchlorat ständig zugunsten derjenigen mit Natriumchlorat ab. Es wurden nämlich in Deutschland, Belgien, Griechenland, Italien, Schweiz und Tunis hergestellt:

Im Jahre	Cheddit aus	
	Kaliumchlorat Proz.	Natriumchlorat Proz.
1904	187 500	62 500
1905	431 500	123 000
1906	222 500	284 400
1908	126 250	650 000

1) Vgl. Morin, Mém. poudr. salp. **11**, 34 (1901).
2) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **14**, 26, 29, 194 (1906/07).
3) Vgl. Dautriche, ebenda **15**, 124 (1909/10).
4) Girard u. Laroche, a. a. O., S. 222.

In Frankreich wurden von Cheddit aus Kaliumchlorat verkauft

im Jahre	1905 . . .	200 000 kg,
	1910 . . .	981 450 „
	1912 . . .	1 200 000 „

während der Verbrauch an anderen Sprengstoffen aus Kaliumchlorat

im Jahre 1910 . . . 50 725 kg

betrug [1]).

In Großbritannien [2]) war der Verbrauch an Chlorat- und Perchloratsprengstoffen

im Jahre	1909 . . .	130 350 kg,
	1911 . . .	89 110 „.

Einen großen Umfang nahm die Produktion der Chlorat- und Perchloratsprengstoffe während des Weltkrieges in allen Ländern an, nicht nur deshalb, weil der Bedarf an Sprengstoffen überhaupt erhöht war, sondern auch, weil die Chlorate und Perchlorate als Ersatz der für militärische und landwirtschaftliche Zwecke wichtigen Nitrate dienen mußten. Die Produktion Großbritanniens an Ammonperchlorat betrug im Weltkrieg etwa 50 t in der Woche [3]).

Verschiedene Verfügungen, Erlasse und Verordnungen trugen in Deutschland der geringen Handhabungssicherheit Rechnung [4]).

Eigenschaften (s. auch S. 351 ff). Die Chloratsprengstoffe stehen in bezug auf Gefährlichkeit zwischen den Dynamiten und den Ammonsalpetersprengstoffen, nähern sich aber den ersteren in der Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen. Gegenüber dem Schwarzpulver ist der Unterschied hinsichtlich der letztgenannten Eigenschaft noch viel ausgeprägter, doch haben sie vor diesem den Vorzug der schwereren Entzündlichkeit durch Flamme und Funken. Auch gegenüber dem rauchlosen Pulver haben sie in der schwereren Entflammbarkeit einen Vorsprung.

Durch konzentrierte Schwefelsäure entzünden sich die Chloratmischungen infolge der Einwirkung der freiwerdenden höheren Chloroxyde auf die organische Substanz. Hierbei tritt jedoch eine Explosion nur bei solchen Mischungen ein, die durch Flamme entzündlich sind.

Die Merkmale für die handhabungssicheren Chloratsprengstoffe sind vor allem, daß sie durch Zündschnur nicht zur Entzündung kommen und daß die durch den Schlag eines fallenden Gewichtes oder eines einschlagenden Infanteriegeschosses eingeleitete Detonation nicht auf die benachbarten Schichten übertragen wird. In letzterer Hinsicht spielt allerdings die Anordnung des Sprengstoffs, die Art der Ver-

---

[1]) Vgl. Mém. poudr. salp. **16**, 225 (1911/12).

[2]) Ann. rep. insp. explos. **34**, 79 (1909); **37**, 82 (1911).

[3]) Journ. soc. chem. ind. **38**, 368 R. (1919).

[4]) Zeitschr. f. d. Steinbr.-Berufsgen. **30**, 13 (1915); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 337 (1916); **13**, 435 (1918); Rundschr. d. preuß. Min. f. Handel u. Gew., abgedruckt in Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 56 (1915).

packung usw. eine große Rolle. So wurde sowohl von der Commission des substances explosives als auch im Militärversuchsamt festgestellt, daß bei lose geschüttetem Cheddit Typ 60bis eine Übertragung durch Schlag an freier Luft nicht stattfindet, und vom letzteren, daß in Patronen verpackter Sprengstoff durch einschlagende Gewehrgeschosse nicht zur Explosion kommt, daß aber diese Geschosse bei größeren Mengen von nicht patroniertem gestopften Sprengstoff eine Detonation hervorrufen.

Auf der anderen Seite besteht aber, wie S. 353 erwähnt, bei den plastischen Chloratsprengstoffen der Nachteil, daß sie schon beim leichten Zusammenpressen und beim Lagern wesentlich unempfindlicher gegen Sprengkapselzündung werden.

Beim Reiben zwischen harten Gegenständen ist die Empfindlichkeit der Chloratsprengstoffe verhältnismäßig groß. Hierin unterscheiden sie sich kaum von den Dynamiten, ja sie sind zum Teil empfindlicher als diese. Durch gleitenden Stoß lassen sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Holz entzünden. Bei höheren Temperaturen (50 bis 60°) detonieren sie unter dem Schlage eines Holzhammers auf Eisen. Dagegen ist ihre Widerstandsfähigkeit gegen Wärmeeinwirkungen viel größer als bei den Nitroglycerinsprengstoffen, die unterhalb von 200° sich entzünden; während die Cheddite bei 250 bis 260° verpuffen.

Auch in der Lagerbeständigkeit sind die Chloratsprengstoffe, wenn die dritte Bedingung erfüllt ist, den Nitroglycerinsprengstoffen überlegen. Eine Zersetzung ist auch bei langjähriger Lagerung ausgeschlossen. Gegen Wasser sind sie wegen ihrer fettigen Beschaffenheit verhältnismäßig widerstandsfähig.

Die Kaliumperchloratsprengstoffe sind etwas weniger schlag- und reibungsempfindlich als die Chloratsprengstoffe, während die Ammonperchloratmischungen diesen gleichen (vgl. darüber wie in der Empfindlichkeit gegen Wärme S. 347 u. 349).

In der Sprengwirkung[1]) stehen die Chloratsprengstoffe sowohl hinter den Dynamiten als auch den Ammonsalpetersprengstoffen zurück, kommen den letzteren aber wegen ihrer größeren Dichte in der Brisanz näher, als dem Schwarzpulver, das sie darin erheblich übertreffen (s. auch S. 348). Die Detonationsgeschwindigkeit ist kleiner als diejenige der Ammonsalpetersprengstoffe. Sie beträgt für Cheddit 60bis bei 1,3 kub. Dichte 3000 m/s, für Ammonperchloratsprengstoffe ähnlicher Zusammensetzung bei 1,10 kub. Dichte 4000 m/s.

Die kubische Dichte ist bei den Chedditen in losem Zustande etwa 1,15, doch kann man durch Zusammenpressen eine Dichte von über 1,9, bei den Ammonperchloratsprengstoffen über 1,45 erreichen. Es treten jedoch bei beiden Sprengstoffen schon Versager auf, wenn man

---

[1]) Über Vergleich der Chlorat- mit den Nitratmischungen vgl. Berthelot, „Sur la force etc." **2**, 325; über Sprengversuche vgl. Spielmann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 131 u. 221 (1916); Gary, Zeitschr. f. d. Steinbr.-Berufsgen. **31**, 17 (1916); Söllinger, ebenda S. 45.

mit der Dichte über 1,30 hinausgeht.[1]). Die übliche Patronierdichte der Chlorat-Cheddite ist daher 1,30, die Grenzdichte des „Cheddits Typ 60, 4. Formel“ (s. S. 363) 1,45; bei den nitrokörperfreien Chloratsprengstoffen liegt sie noch wesentlich niedriger[2]). Nach Dautriche[3]) detoniert loser Ammonperchloratsprengstoff (Cheddit Typ B) bei 0,6 bis 0,9 kub. Dichte noch mit 0,3 g-Sprengkapseln. Bei 1,3 Dichte ist eine Sprengkapsel von 1,5 g nötig, bei 1,46 detoniert der Sprengstoff dagegen nicht mehr mit 3 g-Sprengkapseln. Die kubische Dichte des Silesiasprengstoffs ist etwa 0,8. Dieser Sprengstoff und das ihm ähnlich zusammengesetzte Pyrodialyt[4]) erreicht daher nicht, ebensowenig wie Sebomit[5]), die Leistung und namentlich die Brisanz der Cheddite.

Transportsicherheit. Die gegenüber den früheren Chloratmischungen stark verminderte Empfindlichkeit und vor allem die schwere Entzündlichkeit der Cheddite durch Flamme und brennende Zündschnur hatte die Eisenbahnverwaltungen verschiedener Länder veranlaßt, diese Sprengstoffe zum unbeschränkten Stückgutverkehr bei der Eisenbahnbeförderung, ebenso wie die Ammonsalpetersprengstoffe, zuzulassen. Diese Bestimmung ist aber in Deutschland auf Grund eingehender Versuche[6]) aufgehoben worden. Nach der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung vom 23. Dezember 1908 dürfen Chloratsprengstoffe nur in Mengen bis zu 200 kg zum Stückgut aufgegeben werden und dies auch nur dann, wenn sie den besonders aufgestellten Bedingungen[7]) entsprechen.

In Frankreich (Min. Verf. vom 2. Mai 1904) und England (Verf. vom September und Oktober 1900) werden die Cheddite wie Schwarzpulver befördert, während in der Schweiz (Verf. vom 14. Juli 1908) immer noch der unbeschränkte Verkehr als Fracht- und Eilgut zulässig ist.

Besondere Zusammensetzung[8]).

a) Chloratsprengstoffe.

Von den Chedditen[9]), die in Form runder Körner und in Patronen gestopft in den Handel kommen, werden jetzt besonders drei Sorten aus

---

[1]) Dautriche, Compt. rend. **143**, 643 (1906).
[2]) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **15**, 223 ff. (1909/10).
[3]) Mém. poudr. salp. **14**, 219 (1906/07).
[4]) Vgl. Lheure, Mém. poudr. salp. **11**, 53 (1901).
[5]) Vgl. Mém. poudr. salp. **13**, 280 (1905/06); **15**, 137 (1909/10).
[6]) Vgl. Bergmann u. Lenze, a. a. O.
[7]) „Bestimmungen über die Prüfung von Sprengstoffen gemäß Anlage C, I, a) der Eisenbahnverkehrsordnung“, Berlin 1909.
[8]) Über die Bezeichnung und allgemeine Zusammensetzung der in Deutschland zum Eisenbahnverkehr zugelassenen Sprengstoffe vgl. „Deutscher Eisenbahn-Gütertarif“, Teil I, Abt. A vom 1. Jan. 1912, Nachtr. VII, Berlin 1915.
[9]) Über allgemeine Eigenschaften vgl. die Gutachten von Eschweiler, Vortmann u. Münch bei Bravetta, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 125 (1906) u. Escales, „Chloratsprengstoffe“, S. 150.

Kaliumchlorat und eine aus Natriumchlorat hergestellt. Ihre Zusammensetzung [1]) ist folgende:

	Typ 41 neuer Art Proz.	Typ 60 alter Art Proz.	Typ 60 [2]) neuer Art Proz.	Typ 60 N [3]) neuer Art Proz.
Kaliumchlorat	79	80	79	—
Natriumchlorat	—	—	—	75
Dinitrotoluol	—	2	15	19
Nitronaphthalin	15	10	1	1
Ricinusöl	6	8	5	5

Von diesen Sorten werden die ersten beiden nur wenig gebraucht.

In Frankreich [4]) ist die Zusammensetzung der Cheddite, die seit dem Jahre 1903 als „Typ 0" vom Staate hergestellt werden, mehrmals abgeändert worden:

	Explosif 0, No. 1 [5])			Explosif 0, No. 2 [6])		Nr. 5 [7])
	Typ 41	Typ 60	Typ 60bis	—	modifié (4. Formel)	
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Kaliumchlorat . .	80	80	80	75	79	—
Natriumchlorat . .	—	—	—	—	—	79
Pikrinsäure	—	2	—	—	—	—
Dinitrotoluol . . .	—	—	2	19	15	16
Nitronaphthalin . .	12	12	13	1	1	—
Ricinusöl	8	6	5	5	5	5

[1]) Über Transportsicherheit vgl. Bergmann u. Lenze, a. a. O.

[2]) Verf. vom 8. Jan. 1905: Mém. poudr. salp. **13**, *29 ff. (1905/06). Über sprengtechnische Eigenschaften vgl. Lheure, Mém. poudr. salp. **13**, 144, 282 (1905/06).

[3]) Über sprengtechnische Eigenschaften der Sprengstoffe mit Natriumchlorat vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **14**, 26 (1906/07); **15**, 122 (1909/10); **16**, 66 (1911/12).

[4]) Journ. offic. vom 31. Oktober 1910.

[5]) Verf. vom 9. Sept. 1903: Mém. poudr. salp. **12**, *130 (1903/04). Über sprengtechnische Eigenschaften vgl. Morin, Mém. poudr. salp. **11**, 22 (1901); Lheure, ebenda **12**, 117, 122 (1903/04); ferner Girard u. Laroche, a. a. O., S. 223.

[6]) Über sprengtechnische Eigenschaften der Sprengstoffe mit Natriumchlorat vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **14**, 26 (1906/07); **15**, 122 (1909/10); **16**, 66 (1911/12).

[7]) Über sprengtechnische Eigenschaften vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **16**, 66 (1911/12).

„Typ 60bis" ist als Ersatz des „Typ 60", der nicht mehr gefertigt wird, eingeführt worden.

„Typ 0 No. 2 modifié" hat dieselbe Zusammensetzung wie der oben genannte „Typ 60 neuer Art". Er ist an Stelle des früher gefertigten „Typ No. 2" getreten.

Die französischen Chloratsprengstoffe werden zur besseren Unterscheidung sowie zur leichteren Erkennung einer guten Durchmischung der Chloratteilchen (s. S. 359) mit einer Mischung von Oleinsäure und Farbstoffen gefärbt. Als Farbstoff verwendet man bei „Typ 0 No. 1" und „No. 2" Nigrosin, bei „Typ No. 5" Viktoriablau[1]).

In französischen Wurfminen wurde im Jahre 1915 eine Mischung als Sprengladung verwendet, die aus

85 Proz. Kaliumchlorat,
10 „ Dinitrotoluol und
5 „ eines wachsartigen Stoffes

bestand.

Auch zur Herstellung von Sprengmunition in Form von 100 und 135 g schweren Patronen wurde Cheddit in Frankreich während des Weltkrieges benutzt.

Der Silesiasprengstoff wird gleichfalls in mehreren Sorten, auch unter der Bezeichnung Markanit, gebraucht:

	Silesia			Colliery Steelit (engl.)
	Kohlen-silesia [2]) Proz.	I [3]) Proz.	IV [4]) Proz.	Proz.
Kaliumchlorat	80	85	70—72	72,5—75,5
Harz (mit Salpetersäure behandelt)	20	—	8—10	23,5—26,5
Harz-Mehlgemisch (mit Salpetersäure behandelt)	—	15	—	—
Kochsalz	—	—	18—22	—
Ricinusöl	—	—	—	0,5— 1,5

Für die Stückgutbeförderung (200 kg) auf den deutschen Eisenbahnen dürfen im Silesiapulver höchstens 4 Proz. nitriertes Harz enthalten sein. Das Kochsalz im Silesia IV soll mit Paraffinöl in einer Menge von 0,25 Proz. denaturiert sein.

---

1) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **17**, 180 (1913/14).

2) Über Wettersicherheit vgl. Beyling, Glückauf **45**, 112 (1909).

3) Über Transportsicherheit vgl. Lenze in Escales, „Chloratsprengstoffe", S. 145.

4) Über Wettersicherheit vgl. Ponndorf in Escales, „Chloratsprengstoffe", S. 146.

Das englische Colliery-Steelit ist seit 1913 wieder von der Liste der wettersicheren Sprengstoffe gestrichen, dagegen wurde ein Steelit genannter Sprengstoff in Italien im Kriege als Ladung für Wurfminen gebraucht. Er bestand aus:

83,5 Proz. Kaliumchlorat,
2,5 „ Stärkemehl,
14,0 „ Kolophonium.

Außer den oben genannten Chedditen werden in den französischen Staatsfabriken[1]) noch hergestellt:

Der mit einer Mischung von Ölsäure und Pariser Violett gefärbte[2]) Sprengstoff von Lheure[3]) mit der Bezeichnung „Typ 0, No. 4" und der Zusammensetzung:

90 Proz. Kaliumchlorat,
10 „ Paraffin,

der Sprengstoff Minélite mit der Bezeichnung „Typ 0, No. 6", der seit 1911 in drei Sorten von folgender Zusammensetzung hergestellt wird[4]):

	Typ 0, No. 6		
	A Proz.	B Proz.	C Proz.
Kaliumchlorat	90	90	89
Petroleumschweröl	3	—	—
Vaselin	—	3	4
Paraffin	7	7	5
Teer	—	—	2

„Typ 0, No. 6 B" wurde im Weltkriege in Frankreich und Italien auch im Verhältnis 85 : 15 als Ladung für Handgranaten und andere Nahkampfmittel verwendet[5]); mit Natrium- statt Kaliumchlorat unter der Bezeichnung „Explosif S" auch zum Füllen von Wurfminen[6]). Sie dienten als Ersatz für die Cheddite, da die für diese notwendigen Nitrokörper nicht mehr in genügender Menge zur Verfügung standen. Derartige Sprengstoffe besitzen aber den Nachteil des Erhärtens (siehe S. 353) in erhöhtem Maße.

---

[1]) Journ. offic. vom 31. Okt. 1910.

[2]) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **17**, 180 (1913/14).

[3]) D. R.-P. Nr. 203714 (1904); Brit. Pat. 27166 (1904). Über die sprengtechnischen Eigenschaften vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **15**, 212 (1909/10).

[4]) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **16**, 211, 224 (1911/12). (Zusammensetzung und sprengtechnische Eigenschaften.)

[5]) Vgl. auch Riehm, Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, I, 349 (1919).

[6]) Corbin, „Conférence sur les explosifs chloratés et perchloratés", Paris 1916.

Ferner werden in Frankreich gefertigt:

Der Sprengstoff Promethée[1]) (seit 1906) vom Sprengeltypus mit der Bezeichnung „Typ 0, No. 3“[2]), der aus zwei Bestandteilen besteht, die erst vor dem Gebrauch gemischt werden, einem verbrennenden sauerstoffliefernden („comburant“) und einem verbrennlichen („combustible“):

		Mischung		
		(a)	(b)	(c)
I. Sauerstoffträger	Kaliumchlorat	95	90	80
	Mangansuperoxyd	5	10	20
		(1)	(2)	
II. Verbrennliche Stoffe	Nitrobenzol	50	60	—
	Terpentinöl	20	15	—
	Naphtha	30	25	—

Die Teile I und II werden im Verhältnis 87:13 miteinander gemischt. Der Sprengstoff dient als Ersatz für Sprengpulver, das er an Sprengkraft übertrifft, ohne dabei die Cheddite zu erreichen. Seine Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen in gemischtem Zustande kommt derjenigen des Dynamits gleich. Als Zündmittel kann sowohl eine Sprengkapsel als auch eine Patrone aus komprimiertem Schwarzpulver benutzt werden[3]).

Von ähnlicher Beschaffenheit in der Gesamtzusammensetzung ist das in Rußland bereits vor dem Jahre 1914 zugelassene Juschkit[4]) aus:

86,4 Proz. Kaliumchlorat,
6,5 „ Paraffin,
1,3 „ Zucker,
4,8 „ Nitrobenzol,
1,0 „ Ultramarin.

Das in Deutschland verwendete Miedziankit[5]) (Sprengeltypus) besteht aus:

90 Proz. Kaliumchlorat,
10 „ Petroleum,

und zwar wird das Kaliumchlorat in Patronen gepreßt, die vor dem Gebrauch mit dem Petroleum getränkt werden. Es wird auch als fertig

[1]) Jewlew, Brit. Pat. 9535 (1897); Franz. Pat. 263919 (1897). Über sprengtechnische Eigenschaften vgl. Lheure, Mém. poudr. salp. **11**, 39 (1901); über Zusammensetzung vgl. Dautriche, ebenda **15**, 148 (1909/10).

[2]) Verf. vom 9. Juli 1906, nach Mém. poudr. salp. **13**, *60 (1905/06).

[3]) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **16**, 59 (1911/12).

[4]) Vgl. Bokij, Gorny journ. 1914, S. 90 ff., nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 392 (1916).

[5]) Laszcinski, D. R.-P. Nr. 215202 (1909); 237225 (1910); Österr. Pat. 56642 (1912); Ebeling, Berg- u. hüttenm. Rundsch. **8**, 185 u. 199 (1912); Waff., Sprengst. u. Mun. **8**, 168 (1913) (mangelnde Wettersicherheit); Spielmann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 295 (1916) und ferner ebenda, S. 320; Küpper, ebenda **12**, 174 (1917) (Sprengversuche); **14**, 299 (1919) (Vorzüge).

gemischter Sprengstoff unter Bezeichnung Miedziankit I hergestellt, wobei das Petroleum für die Beförderung des Sprengstoffs auf deutschen Eisenbahnen einen Flammpunkt von mindestens 30° haben muß.

Ähnlich zusammengesetzt ist das auf der Liste der zum beschränkten Stückgutverkehr in Deutschland zugelassenen Sprengstoffe stehende Barbarit, das aus 90—92 Proz. Kaliumchlorat, 10—8 Proz. hochsiedenden Petroleumsorten (Vaselin) mit Flammpunkt von mindestens 105° und einem Siedebeginn von mindestens 242° besteht.

Von einfacher Zusammensetzung ist auch das Sprengchlorat (Raschit II)[1]), das als nitratfreier Ersatz für schwarzpulverähnliche Sprengstoffe (s. S. 118) dienen soll und aus

66 Proz. Kaliumchlorat,
22 „ Kohlenstoffträgern (Zellpechlauge) und
12 „ hartmachenden Bindemitteln (Zement)

besteht, die in Form einer wässerigen Lösung zugesetzt werden und dann erhärten. Die Vermischung ist somit ziemlich ungefährlich. Das Sprengchlorat wird in gekörnter und in gepreßter Form verwendet.

Auch Nitroglycerin und Nitrocellulose hat man den Chloratsprengstoffen zur Erhöhung der Detonationsfähigkeit, namentlich bei Verwendung niedrig nitrierter aromatischer Verbindungen zugesetzt. So bestehen die Albite (Albit, Wetteralbit, Kohlenalbit) aus:

64—68 Proz. Kaliumchlorat,
2—13 „ Nitro- und Dinitronaphthalin,
3— 4 „ Holzmehl,
3 „ Nitroglycerin, neben Naphthalin und wettersicher machenden Zusätzen.

Kiwit besteht aus ähnlichen Bestandteilen mit 4 Proz. Schießbaumwolle statt Nitroglycerin, und auch Koronit ist ähnlich zusammengesetzt und enthält wie Favorit zum Teil Nitroglycerin (s. Tabelle a. f. S.).

Außerdem sind noch Koronite (z. B. Gesteinskoronit X, X_k u. 75_0) im Handel, die wechselnde Mengen Kalium- und Natriumchlorat (zusammen 65 bis 80 Proz.) und bei Gegenwart von Kaliumchlorat auch Nitroglycerin (1 bis 5 Proz.) enthalten, und zwar von diesen um so mehr, je mehr Kaliumchlorat und je weniger Natriumchlorat vorhanden ist.

In Österreich wurde als Chloratsprengstoff während des Krieges im Monopol das Chloratit aus:

88 Proz. Kaliumchlorat,
12 „ Anthracenöl

durch Mischen von Hand gefertigt. Es besaß den Nachteil der plastischen Sprengstoffe (s. S. 353).

---

[1]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 320 (1916); Offermann, Zeitschr. f. d. Steinbr.-Berufsgen. **31**, 92 (1916); Küpper, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 174 (1917). Über Empfindlichkeit beim Besetzen vgl. ebenda **11**, 79 (1917).

	Kohlenkoronit[1]			Wetterkoronit		Gesteinskoronit[1]		Baldurit	Favorit[1]			
	IV	X	XI	16	19	—	S		A	B	C	D
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Kaliumchlorat	31	64	66,5	62	60	—	—	78	65	65	65,5	67
Natriumchlorat	31	—	—	—	—	85	80	—	—	—	—	—
Nitroglycerin	—	4 (gelat.)	4	—	—	—	—	4 (gelat.)	—	3	—	—
Dinitrotoluol	7,5	—	—	7	8	5 (nitr. Metanitrotoluol)	10	}	—	—	3	4
Dinitronaphthalin	—	—	—	3	—	—	—	} 14	}			
Nitronaphthalin	—	7	1	—	—	—	—	}	} 10	7,5	5	3,5
Naphthalin	—	—	4	1	—	5 (Rohanthracen)	—	—	—	—	—	—
Holzmehl	1	4	3,5	4	4	—	—	4	—	—	5	4
Pflanzenmehl	—	—	—	—	—	—	5	—	4	3	1 (Curcuma)	—
Kohle	—	—	—	—	3,5	—	—	—	—	—	—	—
Paraffin	3,5	2,5	2,5	—	—	5	5	—	0,5	0,5	—	—
Teeröl	—	1,5	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fettes Öl	—	1	1	—	—	—	—	—	0,5	—	0,5	0,5
Alkalichlorid	26	16 (Kochsalz)	16	23 (Steinsalz)	24,5	—	—	—	20	21	20 (Natrium-)	21 (Kalium-)

[1]) Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **47**, 1709 (1916); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 298 (1916); Söllinger, Zeitschr. f. d. Steinbr.-Berufsgen. **31**, 45 ff. (1916); Küpper, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 174 (1917) (Sprengversuche).

b) Kaliumperchloratstoffe.

Die in Deutschland zuerst hergestellten und hauptsächlich verwendeten Sprengstoffe mit Kaliumchlorat sind Permonit und Alkalsit, von denen das erstere auch in Belgien als wettersicherer Sprengstoff eingeführt ist.

	Permonit [1]				Alkalsit [2]	
	I (Gesteins-)	Wetter-	II für Belgien (Wetter-)	für England	I	A
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Kaliumperchlorat	32,5	32,5	24,5	31—44	28	55
Ammoniumnitrat	32,5	34,5	29,5	41—44	25	9
Natriumnitrat	7	—	—	—	30	—
Nitroglycerin	—	3	6	—	—	—
Trinitrotoluol fest	20	7	7	9—11	—	31
Trinitrotoluol „flüssig“	—	—	—	—	—	5
Nitronaphthalin	—	—	—	—	11,5	—
Getreidemehl	4	4	4	—	—	—
Holzmehl	3	3	3	2—4	—	—
Stärke	—	—	—	9—12	2,5 (Kartoffelmehl)	—
Melan (Leim 1 Tl., Glycerin 7 Tle.)	1	1	1	—	—	—
Chlornatrium	—	15	25	—	—	—
Harz	—	—	—	—	2,5	—
Paraffinöl	—	—	—	—	0,5	—

Eine früher in England verwendete Permonitsorte steht seit 1913 nicht mehr auf der Liste.

„Alkalsit B“ unterscheidet sich von „A“ durch einen Gehalt von Natronsalpeter und Mehl neben 50 Proz. Kaliumperchlorat.

Vielfach gebraucht werden ferner in Deutschland:

Persalit aus

höchstens 77 Proz. Kaliumperchlorat,
mindestens 4 „ Ammoniaksalpeter,
10 „ Trinitrotoluol oder entsprechender Menge Dinitrotoluol

neben Pflanzenmehl u. ä. und

Wetterpersalit[3]) aus

höchstens 35 Proz. Kaliumperchlorat,
25 „ aromatischen Nitroverbindungen,
6 „ Nitroglycerin

neben Pflanzenmehlen, Natronsalpeter und anderen Salzen.

---

[1]) Vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 294 (1915); **11**, 413 (1916) (Verordnung d. k. k. Revierbergamts Brüx vom 8. Okt. 1915 u. Erl. d. k. k. Min. d. öffentl. Arb. vom 21. April 1915 über Sicherheitsvorschriften).

[2]) Bichel, Franz. Pat. 356 845 (1905). Über die Transportsicherheit vgl. die Gutachten von Eschweiler, u. a., in Escales, „Chloratsprengstoffe“, S. 150 ff.

[3]) Vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 185 (1915).

Weiter sind zum beschränkten Stückgutverkehr auf den deutschen Eisenbahnen zugelassen:

Bomlit I, II und III, die

34 — 60,8 Tle. Kaliumperchlorat,
bis zu 24 „ Kali-, Natron- und Ammoniaksalpeter,
20 — 25 „ Trinitrotoluol,
2 — 4 „ Schießwolle

neben Stärkemehl, Vaselin, Ricinusöl und Naphthalin enthalten; ferner

Halalit, Wetter-, Kohlen- und Gesteinshalalit, die ähnlich den Persaliten zusammengesetzt sind, ebenso

Helit und Perilit, die daneben noch 6 Proz. Dinitrochlorhydrin sowie Helagon und Peragon, die 4 bis 6 Proz. Zinkaluminium enthalten.

Während des Krieges wurden neu gefertigt die Perchlorite und Leonite von folgender Zusammensetzung:

	Gesteins-perchlorit	Wetterperchlorit			Gesteins-leonit[1]	Neuleonit[1]	
		1	2	4		I	II
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Tle.	Proz.	Proz.
Kaliumperchlorat .	34	30	10	30	50—60	35	35
Ammonsalpeter . .	48	32	73,5	34	5—10	20	10
Natronsalpeter . .	—	—	5	—	—	—	3
Nitroglycerin . . .	—	—	—	—	4 (gelatin.)	4 (gelatin.)	4 (gelatin.)
Dinitrotoluol . . .	10 (nitr. Metanitrotoluol)	8	—	10	10—15 (Dinitrotoluol und Dinitronaphthalin)	10 (Tri- u. Di-)	11 (Tri- u. Di-)
Dinitronaphthalin	—	4	—	—		—	—
Holzmehl	6	3	1,5	3	—	3	2
Pflanzenmehl . . .	—	—	—	—	5—10	4	5
Kohle	2	—	—	1	—	—	—
Alkalichlorid . . .	—	23 (Natrium-)	10	22	—	24 (Natrium-)	30

Ähnlich wie die Leonite sind gewisse Astralitsorten zusammengesetzt.

Auf deutscher militärischer Seite wurde auf Vorschlag des Verfassers im Kriege in den Jahren 1915 bis 1918 ein Sprengstoff als Ersatz für das nitroglycerinhaltige Donarit unter dem Namen Perdit zum Füllen von Wurfminen und als Sprengmunition in großen Mengen verwendet, der nach Art des Pniowits (s. S. 330) zusammengesetzt war und aus

72 Proz. Ammonsalpeter,
10 „ Kaliumperchlorat,
15 „ flüssigem Dinitrotoluol,
3 „ Holzmehl

[1]) Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **47**, 709 (1916); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 298 (1916).

bestand. Das Perdit, das viel mehr die Eigenschaften eines Ammonsalpeter- als eines Perchloratsprengstoffes besitzt, steht dem Donarit in der Sprengwirkung im Bleiblock (380 ccm) nicht nach und ist merklich lagerbeständiger als dieses. In der Schlagempfindlichkeit war es ihm etwa gleichwertig.

Auf der belgischen Liste der „explosifs S. G. P.“ steht außer dem bereits S. 369 genannten Permonit, das auch mit „Permonit B“ bezeichnet wird, das Pülvérite aus

24	Proz.	Kaliumperchlorat,
30,5	„	Ammonsalpeter,
7	„	Trinitrotoluol,
6	„	Nitroglycerin,
0,5	„	Kollodiumwolle,
5	„	Mehl,
18	„	Chlornatrium,
7	„	Ammonsulfat,
2	„	Bariumsulfat.

In die englische „permitted list“ sind außer den S. 315 genannten Nitroglycerinsprengstoffen keine Perchloratsprengstoffe aufgenommen.

Als Ladung für (Eier-)Handgranaten wurde in Deutschland im Kriege ein direkt zündbarer Sprengstoff unter dem Namen „Mischpulver“ verwendet, der aus

12	Proz.	Kaliumperchlorat,
5	„	Aluminuimpulver,
83	„	Schwarzpulver

bestand [1]).

c) Ammonperchloratsprengstoffe.

Ammonperchloratsprengstoffe werden in Deutschland nicht hergestellt, doch sind die belgischen von Yonck [2]) angegebenen Yonckite zur Beförderung zugelassen. Sie haben folgende Zusammensetzung:

	Yonckit		
	I [3]) Proz.	II Proz.	III [3]) Proz.
Ammonperchlorat	20	15	25
Ammonnitrat	27	17,5	30
Natriumnitrat	27	30	15
Bariumnitrat	6	10	—
Trinitrotoluol	20	22,5	10
Chlornatrium	—	5	20

[1]) Vgl. auch Retemeyer, D. R.-P. Nr. 300 748 (1916).
[2]) Belg. Pat. 143 499 u. 143 656 (1899); vgl. auch weiter Brit. Pat. 24 511 (1903).
[3]) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **17**, 170 (1913/14).

Die in der vorstehenden Zusammenstellung mit Nr. III bezeichnete Sorte ist in der belgischen Liste als „Yonckite No. 10" eingetragen; ferner sind Yonckite I und III auch neuerdings unter den Bezeichnungen „Yonckite type brisant No. 13" und „Yonckite type antigrisouteuse No. 10bis" von der französischen Commission des substances explosives[1]) geprüft und zur Einführung empfohlen worden.

Vom Verfasser wurde bei Yonckit I eine Aufbauchung im Normalbleizylinder von 285 ccm, bei Yonckit II von 245 ccm ermittelt, während Cheddit Typ 60 neuer Art eine solche von 250 gibt.

Auch gewisse Chedditsorten[2]) werden aus Ammoniumperchlorat hergestellt:

	Cheddit		
	Typ B Proz.	Typ C (Bergit I) Proz.	Typ P Proz.
Ammonperchlorat . .	82	50	61,5
Natriumnitrat	—	30	30,0
Dinitrotoluol	13	15	—
Ricinusöl	5	5	—
Paraffin	—	—	8,5

„Typ P" wurde während des Weltkrieges in Frankreich und auch in Italien zur Füllung von Nahkampfmitteln (Wurfminen, Abwurfbomben usw.) benutzt. Außerdem wurden in dieser Zeit als Ersatz der dinitrotoluolhaltigen Perchlorat-Cheddite folgende Mischungen für dieselben Zwecke gebraucht[3]):

	„Ch" oder „86/14"	„90/10"	„E"
Ammonperchlorat . .	86	90	92
Paraffin	14	10	8

Auch ein dem „Typ C" ähnlich zusammengesetzter Sprengstoff, bei dem Dinitrotoluol und Ricinusöl durch 9 Proz. Paraffin ersetzt war, wurde in Frankreich für dieselben Zwecke während des Krieges benutzt.

Nach den Untersuchungen, welche die Commission des substances explosives[4]) mit diesen Sprengstoffen angestellt hat, ist der erste Sprengstoff sehr sprengkräftig, aber verhältnismäßig leicht entzündlich, auch entwickelt er bei der Detonation Salzsäure. Auch bei dem zweiten Sprengstoff ist die Salzsäureentwickelung nicht ganz vermieden, außerdem erhärtet er ziemlich stark beim Lagern und ist verhältnismäßig teuer.

---

[1]) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **17**, 170 (1913/14).

[2]) Franz. Pat. 370813 (1906); Schweiz. Pat. 38593 (1906).

[3]) Über Eigenschaften vgl. Corbin, „Conférence sur les explosifs chloratés et perchloratés", Paris 1916; Riehm, Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, **I**, 349 (1919).

[4]) Vgl. Dautriche, Mém. poudr. salp. **14**, 192 u. 206 (1906/07).

In Schweden wird ein von Nauckhoff[1]) angegebener plastischer Ammonperchloratsprengstoff unter dem Namen Territ in den Handel gebracht. Er besteht aus

43 Proz. Ammonperchlorat,
28 „ Natriumnitrat,
27,8 „ „flüssigem" Tri- oder Dinitrotoluol,
1,2 „ Kollodiumwolle.

Dieser Sprengstoff ergab nach den Untersuchungen des Verfassers eine Aufbauchung im Normalbleizylinder von 340 ccm und bei einem kubischen Gewicht von 1,67 eine Detonationsgeschwindigkeit von 4700 m/s. Wegen seiner Plastizität und hohen Dichte (maximal = 2,15) ist der Sprengstoff an freier Luft nicht sicher detonierbar. Es wurde daher solchen Sprengstoffen auch Nitroglycerin zugesetzt, so daß man folgende Zusammensetzung[2]) erhielt:

35—45 Tle. Ammonperchlorat,
25—35 „ Natriumnitrat,
10—20 „ Nitroglycerin,
10—20 „ Nitrotoluol.
0— 5 „ Nitrobenzol,
0,5—2,5 „ Nitrocellulose,
0— 5 „ Sägemehl.

Ein in Großbritannien früher (1909) in Kohlenminen zugelassener, in Belgien hergestellter Sprengstoff Amasit[3]) bestand aus:

32—36 Tln. Ammonperchlorat,
29—33 „ Natriumnitrat,
30—36 „ bei 100° getrockneten Myrobalanen,
0,15—0,5 „ Agar-Agar,
0—3,5 „ Feuchtigkeit,

während das im Kriege vielfach benutzte englische Blastin[4])

60 Proz. Ammonperchlorat,
22 „ Natronsalpeter,
11 „ Trinitrotoluol,
7 „ Paraffin

enthielt.

Auch gießbare Ammonperchloratsprengstoffe nach Art des gießbaren Ammonsalpeters (s. S. 340) sind während des Kriegs in Deutschland patentiert[5]), aber nicht verwendet worden. Ihre Herstellung und Verarbeitung ist zweifellos gefährlich.

---

[1]) Schwed. Pat. 30408 (1909); Franz. Pat. 422727 (1910); Amer. Pat. 1058891 u. 1061774 (1913); Norw. Pat. 22053 (1910); Brit. Pat. 26334 (1910).
[2]) Schwed. Pat. 40296 (1916); Adde, D. R.-P. Nr. 313467 (1916).
[3]) Explosives in coal mines order vom 2. April 1909.
[4]) Standish Ball, Chem. trade journ. Nr. 1667 (1919), nach Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, II, 386 (1919).
[5]) D. R.-P. Nr. 317030 (1917).

7. Andere Sprengstoffe.

In die vorerwähnten Sprengstoffklassen lassen sich eine Reihe von Mischungen nicht zwanglos einordnen, weil in ihnen der Charakter des Hauptbestandteils nicht eindeutig gewahrt ist, oder weil sie einen wesentlichen Zusatz enthalten, der dem Sprengmittel besondere Eigenschaften verleiht. Solche Sprengstoffe sind:

a) die Mischungen von aromatischen Nitroverbindungen mit Sauerstoffträgern,
b) die Aluminiumsprengstoffe,
c) die Sprengelschen Sprengstoffe,
d) die Flüssigluft-Sprengstoffe.

a) Mischungen von aromatischen Nitroverbindungen mit Sauerstoffträgern.

Der verhältnismäßig geringe Energieinhalt der aromatischen Nitroverbindungen, wie er als Folge ihres Sauerstoffmangels bei Sprengungen in weichem Mittel (Erde, Bleiblock) durch eine etwas geringe Wirkung zum Ausdruck kommt, hat wiederholt zu Vorschlägen Veranlassung gegeben, diesen Mangel durch Zusatz von Sauerstoffträgern auszugleichen

Die früher für militärische, besonders artilleristische Zwecke versuchten Mischungen dieser Art konnten sich entweder, wie die Pikratpulver, wegen ihrer großen Empfindlichkeit[1], oder, wie die Mischungen der Pikrinsäure mit Nitraten oder Chloraten, wegen der Gefahr nachträglicher chemischer Umsetzung (s. S. 231) keinen Eingang in die Sprengtechnik verschaffen. Erst die Anwendungsmöglichkeit der neutralen aromatischen Nitroverbindungen, besonders des Trinitrotoluols, hat zu einigen brauchbaren Sprengmitteln dieser Art geführt, die besonders für militärische Zwecke in Frage kommen. Die Sauerstoffträger, insbesondere das spezifisch schwere Bleinitrat, haben außerdem den Vorzug, daß sie dem Sprengstoff ein höheres spezifisches Gewicht erteilen, wodurch die Brisanz, da die Detonationsgeschwindigkeit durch den Zusatz nicht in demselben Maße sinkt, erhöht wird.

Durch den Zusatz von Sauerstoffträgern wird die Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen erhöht. Dieser Nachteil fällt aber weniger ins Gewicht, da die Mischungen nur in gepreßtem oder gegossenem Zustande verwendet werden. In dieser Form sind sie verhältnismäßig schwer detonierbar und darum wesentlich handhabungssicherer als im losen Zustande.

Ein Zusatz von Kaliumchlorat, der wiederholt vorgeschlagen worden ist, kommt allerdings nicht in Frage, da er die Empfindlichkeit in

---

[1]) Vgl. Abel, Chem. news **24**, 127 (1871).

einem solchen Maße erhöht, daß eine Verwendung für artilleristische Zwecke auch in kompakter Form nicht mehr angängig ist.

Unter den günstigen Bedingungen des Kriegs haben namentlich die verhältnismäßig unempfindlichen Mischungen mit Ammonsalpeter große Verbreitung als Geschoßladungen gefunden. Den Nachteil der Hygroskopizität hat man dabei dadurch beseitigt, daß man den Sprengstoff nach dem Eingießen oder Einpressen in das Geschoß mit einer schützenden Schicht überdeckt. Am geeignetsten hierfür ist das chemisch indifferente Trinitrotoluol, doch ist in England auch ein Aufguß von Bienenwachs angewendet worden.

Außer den Sauerstoffträgern hat man diesen Sprengstoffen auch knetbare Stoffe zugesetzt, um eine plastische, leichter verdichtbare Form zu erhalten. Auch hat man für denselben Zweck die S. 363 u. 281 erwähnten flüssigen Gemische der Dinitrotoluole[1]), -xylole, -cumole[2]) usw. verwendet. Die letzteren hat man in der Regel gleichzeitig, um ein Ausschwitzen zu verhindern, durch geringen Zusatz von Nitrocellulose in den gelatinösen Zustand übergeführt.

Zur Erreichung einer besseren Detonationsübertragung hat man ferner die inhomogene Form gewählt, indem man die gepreßten und gegossenen Massen grob zerkleinert und die so erhaltenen Stücke mittels schmelzbarer Stoffe und Mischungen vergossen[3]) oder, indem man (auf Vorschlag des Verfassers) schwerer detonierbare Sprengstoffe (z. B. Dinitrobenzol) mit leichter detonierbaren (Trinitrotoluol u. ä.) überschichtet hat (s. S. 249).

Von diesen Mischungen war das Macarit[4]) aus

71,9 Proz. Bleinitrat und
28,1 „ Trinitrotoluol,

das eine kubische Dichte von 2,7 hat, bereits vor dem Kriege in der belgischen Armee eingeführt[5]).

Ein ähnlicher Sprengstoff war unter dem Namen Piombit in Italien[6]) für besondere Zwecke im Gebrauch.

Auf englischer Seite wurde im Kriege ein Sprengstoff verwendet, der aus

50 Proz. Trinitrotoluol und
50 „ Bariumnitrat,

---

[1]) Vgl. auch Gey van Pittius, Brit. Pat. 555 u. 25274 (1910); Franz. Pat. 432863 (1910); Schweiz. Pat. 57773 (1911).

[2]) Vgl. Adde, Brit. Pat. 13373 (1912); D. R.-P. Nr. 313467 (1916).

[3]) Vgl. Anm. 3, S. 216 u. Anm. 2, S. 279; ferner Aubert u. Kristensen, Brit. Pat. 8129 (1915); Norw. Pat. 7473 (1915).

[4]) de Macar, Belg. Pat. 142506 (1899); 150365 (1900); Brit. Pat. 10456 (1900); de Macar u. Delattre, „Lex explosifs militaires violents", Lüttich 1910; Kriegstechn. Zeitschr. 1910, S. 280; vgl. Divine, Amer. Pat. 540674 (1895).

[5]) „Resumé des travaux de l'artillerie en 1911", Brüssel 1912.

[6]) Oddo, Ann. chim. appl. **11**, 198 (1919).

und auf russischer zum Füllen von Handgranaten ein solcher, der aus

60 Proz. Trinitrotoluol und
40 „ Kalisalpeter (mit einem Gehalt von
5 Proz. Ammonsalpeter)

bestand. Auch Gemische mit einem nur geringen Zusatz von Kalisalpeter wurden benutzt.

Ferner hat das „Schneidérite" der Firma Schneider & Co.[1]) in Creusot aus einer Mischung von

87,5 Proz. Ammonnitrat und
12,5 „ Dinitronaphthalin,

das dem „Favier-Sprengstoff No. 1c" (s. S. 335) entspricht, als Granatladung während des Weltkrieges in Frankreich, Italien und Rußland einige Verbreitung gefunden, während es schon vorher in geringem Umfange benutzt worden war. Es wird in Frankreich in zweierlei Form angewendet: entweder als trockenes, in das Geschoß unter Benutzung eines Dorns eingepreßtes Pulver, oder in Form von Körnern, die durch Zerkleinern von durch Pressung erhaltenen Kuchen entstehen und in das Geschoß eingefüllt werden. Bei der ersten Art der Füllung, die die Bezeichnung „S. C. P. T." (Schneidérite comprimée à la presse et âme en tolite) führt, wird die durch den Dorn erzeugte Höhlung, im letzteren mit der Bezeichnung „S. T. F." (Schneidérite en grains et tolite fondue), der Zwischenraum zwischen den Körnern mit Trinitrotoluol ausgegossen.

Auch Mischungen mit Mononitronaphthalin:

88 Proz. Ammonsalpeter,
22 „ Mononitronaphthalin

wurden benutzt.

Von ähnlicher Zusammensetzung scheint auch das einige Zeit lang in den Vereinigten Staaten versuchte und während des amerikanisch-spanischen Krieges benutzte Thorit[2]) gewesen zu sein.

Eine gießbare Mischung aus

40 Tln. Ammonnitrat und
60 „ Trinitrotoluol

wurde auf Vorschlag des Verfassers im Anfang des Jahres 1915 in Deutschland eingeführt und in großen Mengen während des Weltkrieges unter der Bezeichnung „Fp $^{60}/_{40}$" als Granatfüllung gebraucht. Sie hat sich unter den Kriegsverhältnissen, d. h. bei den geringeren Anforderungen an Lagerbeständigkeit, als vollwertiger Ersatz des Trinitrotoluols gut bewährt. Auch das Trinitroanisol und das Dinitrobenzol

[1]) Über die sprengtechnischen Eigenschaften des Schneiderits vgl. Rev. mil. suisse 1902, p. 671; Norsk. art. tidsskrift 1908, 5. u. 6. Heft, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 313 (1909).

[2]) Rep. chief of ordnance to the secr. of war 1901; Hawkins, Journ. U. S. art. **38**, 154 u. 160 (1912).

wurde auf ähnliche Weise an Gemischen verarbeitet. In den anderen Ländern wurde später die Mischung mit Trinitrotoluol, und zwar in England[1]) unter dem Namen „Amatol $^{40}/_{60}$" auch für Geschosse größter Kaliber (38 cm) angewendet. Als „Amatol $^{80}/_{20}$" mit den physikalischen Eigenschaften des Schneiderits besaß es die Zusammensetzung

80 Proz. Ammonnitrat und
20 „ Trinitrotoluol.

Eine gießbare Perchloratmischung von der Zusammensetzung

56 Proz. Kaliumperchlorat,
32 „ Dinitrobenzol,
12 „ Dinitronaphthalin

war in derselben Zeit in Deutschland auf Grund von Vorschlägen des Militärversuchsamts und der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neubabelsberg als „Perchlorat-Minensprengstoff" für Wurfminen eingeführt. Die Empfindlichkeit dieser Mischung gegen mechanische Einwirkungen machte jedoch besondere Sicherheitsmaßnahmen bei der Verarbeitung erforderlich.

Die plastischen Sprengstoffe:

Plastrotyl[2]) aus

86 Proz. Trinitrotoluol,
10 „ flüssigem Dinitrotoluol (Tropföl) von 20 bis 25° Erstarrungspunkt, gelatiniert mit
0,3 „ Kollodiumwolle,
3,7 „ Lärchenterpentin

und Triplastit[3]) aus

50 —65 Tln. Trinitrotoluol,
10 —14 „ flüssigem Dinitrotoluol,
0,4— 2 „ Kollodiumwolle,
25 —40 „ Bleinitrat

sind, wegen ihrer schweren Detonierbarkeit, nur versuchsweise verwendet worden.

Hier können auch die von Voigt[4]) vorgeschlagenen direkt detonierbaren Mischungen aus den Alkalisalzen der Nitrokresol-, Nitrophenol- und Nitronaphthalinsulfosäuren mit Alkalinitraten oder auch der Alkalisalze der Mono-, Di- und Trinitrophenole oder -kresole (unter Ausschluß der Ammoniumsalze) mit Ammonsalpeter genannt werden.

---

[1]) Vgl. Pope, Chem. trade journ. **64**, 477 (1919); ferner Journ. soc. chem. ind. **38**, 368 R. (1919).

[2]) Bichel, D. R.-P. Nr. 193213 (1906).

[3]) Rudeloff, D. R.-P. Nr. 201306 (1906); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 5 (1907); **3**, 117 (1908).

[4]) D. R.-P. Nr. 260311, 260312 (1910); 260313 (1911); Franz. Pat. 425550 (1911) u. D. R.-P. Nr. 267542 (1912); vgl. auch Franz. Pat. 477776 u. 477777 (1914) und Kummer, Montan. Rundsch. **11**, 2 (1919).

b) Aluminiumsprengstoffe [1]).

Allgemeines. Auf einem anderen Wege, der dem im vorhergehenden Abschnitt betretenen gerade entgegengesetzt ist, hat man gleichfalls eine Steigerung der Sprengwirkung erzielt, nämlich durch den Zusatz leicht oxydierbarer und wärmebeständige Oxyde bildender Metalle, wie Magnesium, Aluminium, Silicium, Zink usw. Diese Metalle entziehen dem Sprengstoff einen Teil des in ihm enthaltenen Sauerstoffs, doch wird der infolge der unvollständigeren Verbrennung eintretende Wärmeverlust durch die hohe Verbrennungswärme der Metalle [2]) reichlich ausgeglichen.

Magnesium ist wegen seiner leichten Verbrennlichkeit bereits früher für Zündsätze vorgeschlagen (s. S. 450) und auch wegen des bei seiner Verbrennung auftretenden hellen Lichtes für Feuerwerksätze (s. S. 14 u. 465) verwendet worden; später ist dann auch das Aluminium als Ersatz des Magnesiums für diese Zwecke benutzt worden. Es hat bei Verwendung zu Sprengmitteln vor dem Magnesium den Vorzug, daß es billiger ist und daß es auch neben Ammonsalpeter, der schon bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart ganz geringer Mengen von Feuchtigkeit durch das Magnesium (ebenso wie durch Zink bei etwas erhöhter Temperatur, s. S. 321) unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt wird, verwendet werden kann.

Eine eigentliche Anwendung hat das Aluminium erst infolge seiner vielseitigen Anwendung bei dem Goldschmidtschen aluminothermischen Verfahren [3]) und der dadurch angebahnten Erkenntnis seiner thermischen Wirksamkeit gefunden. Das erste in Belgien und Frankreich patentierte Verfahren [4]) der Anwendung von thermitartigen Gemischen als Sprengstoffe ist auch auf die Anregung von Goldschmidt zurückzuführen. In den betreffenden Patentbeschreibungen kommt jedoch das Wesen des Aluminiums als Sprengstoffzusatz nicht zum Ausdruck [5]). Der erste, der die Anwendung des Aluminiums ohne weitere Beimischungen als Zusatz zu Sprengstoffen vorgeschlagen hat, war Escales [6]). Die be-

---

[1]) Literatur: Hess, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 549; Army a. navy journ. **41**, 402 (1903); Rev. d'art. **64**, 297 (1904); Escales, „Ammonsalpetersprengstoffe", S. 69 u. 201, Leipzig 1909; Förg, „Ammonal", Wien und Leipzig 1917 und die in mancher Hinsicht zu weit gehende Kritik dieses Werkes von Hofwimmer u. Heckel in Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 169 (1918).

[2]) Vgl. Goldschmidt, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 699.

[3]) D. R.-P. Nr. 96317 (1897); vgl. auch Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 494 (1897); Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 699; Wohlgemuth, Die Naturwissenschaften **1**, 113 (1913).

[4]) Deissler, Belg. Pat. 127538 (1897); Franz. Pat. 265193 (1897).

[5]) Vgl. die Reichsgerichtsentscheidung vom 24. Juni 1911, in Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 232 (1912).

[6]) Vgl. Brit. Pat. 24377 (1899); Belg. Pat. 146599 (1899).

treffende Patentbeschreibung ist ganz allgemein gehalten. Der Zusatz des Aluminiums soll danach bei sämtlichen Sprengstoffen anwendbar sein. Die Steigerung der Wirkung tritt aber nicht überall gleichmäßig ein, sondern es sind einzelne Sprengstoffe für den Zusatz von Aluminium vornehmlich geeignet, so daß diesem vom patentrechtlichen Standpunkt aus besondere Bedeutung zugeschrieben wurde. Die betreffenden Patente, die gleichzeitig mit dem von Escales eingereicht wurden, beschränken sich daher auch auf die Ammonsalpetersprengstoffe. Sie sind in dem Sprengstoff Ammonal der Firma G. Roth, A.-G., in Felixdorf bei Wien zu ausgedehnter praktischer Ausführung gekommen.

Neben dem Ammonsalpeter hat sich auch das Ammoniumperchlorat [1]) als geeignet für die in Frage kommenden Sprengstoffe erwiesen.

Ausgedehnte Versuche mit Aluminiumsprengstoffen und über deren Brauchbarkeit für militärische Zwecke sind seit dem Jahre 1901 im Militärversuchsamt vom Verfasser [2]) ausgeführt worden.

Man hat das Aluminium ursprünglich als feines Pulver („Aluminiumbronze") den Sprengstoffen zugesetzt. Doch hat man bald erkannt, daß die Verwendung in diesem Zustande nicht nötig ist, daß vielmehr die beabsichtigte Wirkung auch bei körnigem Metall eintritt. Die Verwendung des Aluminiums in diesem Zustande hat den Vorzug, daß beim Lagern weniger leicht Oxydation eintritt, durch die naturgemäß die Wirkung des Zusatzes herabgesetzt wird. Das Aluminium ist übrigens im Gemisch mit Ammonsalpeter sehr haltbar, es oxydiert sich trotz der Hygroskopizität dieses Salzes nur sehr langsam, was wohl auf die geringen Mengen freier Salpetersäure, die im Ammonnitrat stets enthalten sind, zurückzuführen ist. Ähnlich verhält sich auch das Nitroglycerin gegenüber dem Aluminium [3]).

Die Verwendungsmöglichkeit des körnigen Aluminiums erklärt zum Teil auch die Wirkungsweise des Zusatzes. Man muß nämlich annehmen [4]), daß die Wirkung des Aluminiums sekundärer Natur ist, d. h. daß dieses nicht bei der eigentlichen Zersetzung des Sprengstoffs, sondern erst mit den bei der Detonation bereits entstandenen Produkten in Reaktion tritt. Es handelt sich also um die Reaktion:

$$3\,CO_2 + 2\,Al = 3\,CO + Al_2O_3 + 180{,}7\ \text{Cal.}$$

Die entstandenen Gase werden somit durch die nachträgliche Verbrennung des Aluminiums gewissermaßen nachgeheizt [5]), behalten ihre Spannung noch einige Zeit bei und verhindern dadurch ein rasches

---

[1]) Vgl. Bowen, Brit. Pat. 2148 (1903); Amer. Pat. 857580 (1904); Brit. Pat. 11179 (1909).

[2]) Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **8**, 48 ff. (1902); **9**, 18 ff. (1903); **10**, 4 ff. (1905); **13**, 17 ff. (1908).

[3]) Vgl. Belg. Pat. 161237 (1902).

[4]) Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 251 (1901).

[5]) Hess, a. a. O., S. 550.

Abfallen des Gasdruckes. Alle Versuche[1]), die Detonationstemperatur bei den Aluminiumsprengstoffen auf die übliche Weise nach der einfachen Zersetzungsgleichung aufzustellen, müssen an diesem Umstand scheitern, da zwei Momente in Betracht zu ziehen sind, die Detonation des aluminiumfreien Sprengstoffs und die Reaktion des Aluminiums mit den entstandenen Gasen (s. S. 54). Je weniger somit der Zusatz den Zusammenhang der Sprengstoffteilchen stört und je leichter er auf der anderen Seite verbrennlich ist, desto besser wird auch die Wirkung des Zusatzes sein. Aus diesem Grunde hat sich Aluminium in Form von porösen Körnern, wie sie im Ammonal verwendet werden, und besonders in Form sogenannter Aluminiumwolle[2]), d. h. feingeschnittener kurzer Späne, besonders bewährt.

Außer dem reinen Aluminium sind auch seine Legierungen oder Mischungen mit Zink[3]), Silicium[4]) und Legierungen des Siliciums mit Eisen[5]) und anderen Metallen[6]), ferner das Siliciumcarbid [Carborundum][7]) als wirksam empfohlen worden. Diese Metalle und Verbindungen vermindern jedoch nur die Wirkung gegenüber dem Aluminium, insbesondere haben Versuche des Verfassers gezeigt, daß ein Zusatz von Siliciumcarbid zu Ammonsalpeter-, Kaliumchlorat- und -perchloratgemischen im Bleizylinder keine erhöhte Wirkung zur Folge hat.

Bezüglich der Handhabungssicherheit ist zu bemerken, daß durch den Zusatz der genannten Metalle die Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen und hauptsächlich gegen Wärme erhöht wird. Nach Zusatz von Aluminium brennen auch solche Sprengstoffe, die nicht direkt brennbar sind, wie die meisten Ammonsalpetersprengstoffe, mit allmählich steigender Heftigkeit ab. Mischungen von Ammonsalpeter mit Aluminium verhalten sich wie Thermit. Sie lassen sich noch im Verhältnis 82:18 durch eine geeignete Zündmischung zur Reaktion bringen und unterscheiden sich nur dadurch von den eigentlichen Thermiten, daß die Wärme nicht in der Masse aufgespeichert, sondern durch die entstandenen Gase zum größten Teil abgeführt wird. In besonderem Grade äußert sich die erhöhte Wärmeempfindlichkeit beim Abbrennen größerer Mengen, weil hier die Wärmeverluste weniger in die Erscheinung treten.

---

[1]) Vgl. Hofwimmer u. Heckel, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 365 (1917).

[2]) D. R.-P. Nr. 172869 (1902); Brit. Pat. 25540 (1902).

[3]) D. R.-P. Nr. 198704 (1906).

[4]) Hall, Amer. Pat. 763665 (1903); ferner Franz. Pat. 423296 (1910); Brit. Pat. 1177 (1912).

[5]) Führer, Brit. Pat. 3301 (1904); Österr. Pat. 25504 (1904); Sparre, Amer. Pat. 812958, 812959 (1905); 850268 (1906); Wessel, Norw. Pat. 15759 (1906); Schwed. Pat. 23947 (1906).

[6]) Vgl. Franz. Pat. 422492 (1910).

[7]) Vgl. Franz. Pat. 379506 (1906).

Zusammensetzung und Anwendung. Für Bergwerkssprengstoffe ist im allgemeinen nur ein geringer Zusatz (etwa 5 Proz.) von Aluminium aus wirtschaftlichen Gründen anwendbar. Solche Sprengstoffe sind bereits in ihrer Zusammensetzung auf S. 330 u. 332 (Anagonpulver und Gesteinswestfalit), sowie S. 370 (Helagon und Peragon) angegeben worden. Ähnliche Sprengstoffe waren auch unter dem Namen „Ammonale“ und „Ammonale B“ bis 1912 in den englischen Kohlengruben zugelassen [1]).

Die ursprüngliche Zusammensetzung [2]) des Ammonals war:

70—72 Tle. Ammonsalpeter,
24—25 „ körniges Aluminium,
4— 5 „ Rotkohle.

Es handelt sich demnach um ein aluminiumhaltiges Dynamon.

Die heute in Österreich in schlagwetterfreien Gruben zugelassenen Sorten [3]) haben folgende Zusammensetzung:

	a	b	c	d
Ammonsalpeter	80,75	90	88	80
Aluminium	15,00	4	8	18
Kohle	4,25	6	4	2

Der Aluminiumgehalt und der Kohlegehalt darf bei diesen Sprengstoffen um 1 Proz. schwanken.

Das englische „Ripping Ammonale“, das für harte Gesteine verwendet wird, besteht [4]) aus:

84 bis 87 Proz. Ammoniumnitrat,
4 „ 3 „ Kaliumbichromat,
9 „ 7 „ Aluminium,
3 „ Holzkohle.

Ein Nitramit, auch Avigliana 3 [A 3] [5]) genannter Sprengstoff, welcher ebenso wie das Echo [6]) im Weltkriege in Italien zum Füllen

---

[1]) Über Zusatz von Kaliumbichromat zur Erhöhung der Wettersicherheit vgl. Macnab u. a., Brit. Pat. 16514 (1905).

[2]) Vgl. Führer, Brit. Pat. 16277 (1900); D. R.-P. Nr. 172327 (1900); Belg. Pat. 151618 (1900); Franz. Pat. 303427 (1900); v. Dahmen, Amer. Pat. 689577 (1901).

[3]) Vgl. Verfüg. der k. k. Revierbergämter in Brüx und Leoben vom 13. Dez. 1909 u. 15. Febr. 1910, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 54 u. 93 (1910). Über die gesetzlich vorgeschriebene Behandlung vgl. den k. k. Statthaltereierlaß vom 27. April 1905, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 38 (1909).

[4]) Scott, Chem.-Ztg. **36**, 60 (1912).

[5]) Oddo, Ann. chim. appl. **11**, 197 (1919).

[6]) Über Prüfung als Sprengladung für Geschosse vgl. Berger, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 150 ff. (1906).

von Wurfminen benutzt wurde, enthält dagegen größere Mengen von Aluminium:

	Nitramit	Echo
Ammonnitrat	72	62
Nitrocellulose	—	5,5
Paraffin	6	—
Pferdefett (hyposina)	—	7,5
Aluminium	22	25 (neben Ferrosilicium)

Der Zusatz von Ferrosilicium ist bereits beim belgischen Alsilite (s. S. 338) erwähnt. Ferner wurde statt Aluminium schon früher in dem belgischen Sprengstoff Sabulit (s. S. 338) Calciumsilicid verwendet. Solche Mischungen bestanden aus:

	Sabulit		
	—	O	S[1]
Ammonsalpeter	60	78,2	58
Kalisalpeter	—	—	20
Natronsalpeter	18	—	—
Trinitrotoluol	—	8	10
Trinitronaphthalin	8	—	—
Calciumsilicid	14	13,8	12

Das Sabulit befand sich auch unter der Bezeichnung „Sabulite extra“ und „Sabulite ordinaria“ in italienischen Wurfminen, das Sabulit O wurde in England verwendet[1]).

An Stelle von Paraffin wurde dem Nitramit auch nitriertes Naphthalin beigemischt. Solche Sprengstoffe hatten die Zusammensetzung:

Ammonsalpeter	78,4	71,0
Nitriertes Naphthalin	7,6	12,6
Aluminium	14,0	16,1

Ein ähnlich zusammengesetzter Sprengstoff aus:

86 Proz. Ammonnitrat,
6 „ Stearin oder Stearinsäure,
8 „ Aluminium

wurde in derselben Zeit in Frankreich in Geschosse größeren Kalibers eingefüllt.

Alle diese Sprengstoffe sind jedoch nur in losem oder schwach gepreßtem Zustand vollständig detonierbar. Sie sind aus diesem Grunde militärischerseits nur als Füllungen für Wurfminen und Abwurfbomben,

[1]) Vgl. Standish Ball, a. a. O.

bei denen man wegen der geringeren Beanspruchung mit einer starken Verdichtung beim Abschuß nicht zu rechnen hat, geeignet. Für Sprengladungen in Artilleriegeschossen, die die höchste kubische Dichte haben müssen, sind sie nicht brauchbar.

Zur Erhöhung der Detonationsfähigkeit und auch der Wirkung hat man dem Ammonal daher Trinitrotoluol zugesetzt[1]). Versuche mit einer solchen Mischung hat der Verfasser schon im Jahre 1903 angestellt[2]). Später bezeichnete man sie in Österreich mit T-Ammonal. Dieses besteht aus:

45 Proz. Ammonsalpeter,
30 „ Trinitrotoluol,
23 „ Aluminium,
2 „ Rotkohle.

Durch den Trinitrotoluolgehalt war nicht nur die Verwendung in stark gepreßtem Zustand ermöglicht, sondern es konnte auch der Hauptnachteil, die Hygroskopizität, beträchtlich vermindert werden, da die gepreßten Teilladungen durch Einhüllen in Paraffin usw. vor der Einwirkung der Feuchtigkeit geschützt werden konnten[3]).

Das T-Ammonal wird auch als Ammonal I bezeichnet; Ammonal II besteht dagegen aus[4]):

32 Proz. Ammonsalpeter,
50 „ Trinitrotoluol,
16 „ Aluminium,
2 „ Rotkohle.

Von ähnlicher Beschaffenheit ist das englische „Military Ammonale", das im Kriege für Nahkampfmittel und Abwurfbomben von seiten Englands und Rußlands benutzt wurde[5]), es enthielt aber einen wesentlichen geringeren Gehalt an Trinitrotoluol:

65 Proz. Ammonsalpeter,
15 „ Trinitrotoluol,
17 „ Aluminium (davon 16 Tle. in Grieß-, 1 Tl. in Pulverform),
3 „ Kohle.

Ein französischer im Kriege verwendeter Sprengstoff bestand dagegen aus:

65 Proz. Ammonsalpeter,
15 „ Trinitrotoluol,
10 „ Aluminium,
10 „ Kohle.

---

[1]) Brit. Pat. 32253 (1904).
[2]) Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **10**, 31 (1905).
[3]) Vgl. auch v. Dahmen, Amer. Pat. 770446; Brit. Pat. 4699 (1904); Franz. Pat. 175735 (1904); Österr. Pat. 5357 (1904).
[4]) Vgl. Förg, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 40 (1916).
[5]) Vgl. Standish Ball, a. a. O.

Eine weitere Verbesserung der Detonierbarkeit soll durch Zusatz von Nitrocellulose und ähnlichen Stoffen[1]) oder einer Mischung von Schwefel, Bleisuperoxyd, Kohle und Kalisalpeter[2]) erreicht werden. Der Sprengstoff soll mit dem letzteren Zusatz schon durch Schwarzpulverzündung detonierbar sein. Es wird aber durch solche Zusätze die Handhabungssicherheit herabgesetzt.

Bei einem Gehalt von 30 bis 50 Proz. Trinitrotoluol sind übrigens weitere Mittel zur Verbesserung der Detonierbarkeit überflüssig. Auch ist ein Zusatz von Kohle in dieser Richtung nachteilig. Das sogenannte „Deutsche Ammonal", das auf Vorschlag des Verfassers im Weltkrieg in großen Mengen als Sprengladung größerer Kaliber verwendet wurde, enthält auch diesen Zusatz nicht und zeichnet sich vor dem T-Ammonal durch Einfachheit der Fabrikation (einfaches Vermischen ohne langwieriges Läufern und Körnen der Bestandteile) aus. Es besteht aus:

54 Proz. Ammonsalpeter,
30 „ Trinitrotoluol,
16 „ Aluminium

und übertrifft das T-Ammonal an Sprengwirkung im Bleizylinder und an Detonationsgeschwindigkeit (siehe Tabelle V, S. 70 u. 71).

Wenn man eine geringe Einbuße an Wirkung in den Kauf nimmt, so kann der Trinitrotoluolgehalt in diesem Sprengstoff auf 12 Proz., der Aluminiumgehalt auf etwa 8 Proz. herabgesetzt werden.

Auch auf gegnerischer Seite wurden später solche vereinfachten Ammonale, aber nur in gestopftem, nicht gepreßtem Zustand gebraucht. So wurden in russischen Minen ein Sprengstoff von der Zusammensetzung:

76,5 Proz. Ammonsalpeter,
16,0 „ Trinitrotoluol,
7,5 „ Aluminium

und als Zündladung, gleichfalls in russischen Minen, die mit Schneiderit gefüllt waren, eine Mischung aus:

65 Proz. Ammonsalpeter,
15 „ Trinitrotoluol,
20 „ Aluminium

benutzt. Die letztere Mischung mit nur wenig veränderter Zusammensetzung (68 Proz. Ammonsalpeter, 17 Proz. Aluminium) fand sich auch in einem russischen Abwurfpfeil vor.

Von den Engländern wurden derartige Mischungen, die aus einem Zusatz von Aluminium zum Amatol (siehe S. 377) entstanden waren,

---

[1]) Sparre, Amer. Pat. 812958 (1905).
[2]) Brit. Pat. 6651 (1905); Franz. Pat. 353864 (1905).

gleichfalls „Amatol" oder auch „Alumatol" genannt. Ein solches als Amatol bezeichnetes Gemisch [1]) bestand aus:

80 Proz. Ammonnitrat,
17 „ Trinitrotoluol,
3 „ Aluminiumpulver.

Ein Gemisch mit Ammonperchlorat aus:

78 Proz. Ammonperchlorat,
16 „ Paraffin,
6 „ Aluminium

befand sich in einer englischen Mine als Sprengladung.

Das T-Ammonal ist bereits einige Jahre vor dem Krieg als Granatfüllung für kleine und große Geschütze [2]) in Österreich-Ungarn eingeführt gewesen. Es hat hier die früher zum Teil benutzten „Ammonpulver M. 90" und „M. 96, 15,85 mm" [3]), d. h. Schwarzpulverarten mit Ammonnitrat statt Kalisalpeter ersetzt. In kleineren Geschossen scheint es auch in der Form des ursprünglichen Ammonals [4]) verwendet worden zu sein. Die Ansichten über seine Brauchbarkeit waren jedoch sehr verschieden. Es sind daher die anderen Länder [5]) erst im Kriege, mehr aus Mangel an anderen Sprengstoffen als aus Überzeugung dem Beispiel Österreichs gefolgt, das auch in dieser Zeit die ausgedehnteste Anwendung — neben Geschossen auch für Seeminen und Torpedoladungen —, für die es seinen sprengtechnischen Eigenschaften nach besonders geeignet ist, davon machte.

Das Ammonal [6]) erreicht in der Brisanz nicht die kräftigeren aromatischen Nitroverbindungen, wie Pikrinsäure und Trinitrotoluol. Seine Minenwirkung, d. h. die Sprengwirkung in vollständig verdämmten Zustand ist jedoch namentlich in weniger hartem Material beträchtlich größer als bei diesen. In einem spröden Mittel kann die treibende Wirkung weniger zur Geltung kommen und es erklärt sich dadurch

---

[1]) Vgl. Standish Ball, a. a. O.

[2]) Vgl. Mil. Wochenbl. 1903, S. 2908; Mem. de artill. 1912, p. 468; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 27 (1906); Mayr u. Roth, Kriegtechn. Zeitschr. **10**, 409 (1907); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 195 (1909).

[3]) Vgl. Vedette vom 21. August 1901.

[4]) Armeebl. Nr. 5 vom 29. Januar 1902.

[5]) Über Herstellung und Verwendung von Aluminium für Sprengstoffe in den Vereinigten Staaten, Skandinavien und England vgl. Chem.-Ztg. **41**, 571 (1917).

[6]) Über sprengtechnische Eigenschaften vgl. auch Macnab, Arms a. explos. **11**, 182 (1903); Lheure, Mém. poudr. salp. **12**, 54, 56 u. 125 (1903/04); Rev. d'art. **63**, 485 (1903/04); Rudolph, Kriegstechn. Zeitschr. **10**, 233 (1907); vgl. ferner Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 261 (1906); Kast, ebenda **11**, 139 (1916); Förg, ebenda **11**, 17 ff. u. 329 ff. (1916) und derselbe, „Ammonal", Wien und Leipzig 1917.

die bei praktischen Sprengversuchen in hartem Gestein gefundene [1]) geringere Leistung gegenüber derjenigen bei der Prüfung im Bleizylinder.

Das Ammonal erfordert zur Detonation eine starke Zündladung. Mit einer solchen soll es nach Mayr und Roth [2]) noch bei der Maximaldichte von 1,83 detonierbar sein, doch ist es besser, die Dichte nicht über 1,6 zu steigern.

Wegen seiner Hygroskopizität kann es nur in luftdichten verlöteten Büchsen oder in gut paraffinierten Pappbüchsen eingeschlossen als Granatladung verwendet werden. Außerdem tritt die Eigenschaft des Ammonsalpeters, sich bei gewissen Temperaturen kristallinisch umzuwandeln [Umwandlungspunkte -16^0, $+32^0$, $+83^0$ und $+125^0$] [3]), bei den gepreßten Mischungen dadurch nachteilig in Erscheinung, daß diese unter dem Einfluß der kristallinischen Umwandlung sich ausdehnen und zerfallen. Man muß daher bei der Lagerung einen Temperaturwechsel und namentlich eine Überschreitung der praktisch in Frage kommenden Umwandlungstemperatur von $+32^0$ möglichst vermeiden.

c) Sprengelsche Sprengstoffe.

An Stelle der fertig gemischten Sprengstoffe, namentlich der empfindlicheren Arten, oder bei Verwendungszwecken, wo die Sprengmittel stark mechanisch beansprucht werden, z. B. in Geschossen, ist wiederholt, zuerst von Sprengel [4]) (siehe S. 11), die Verwendung der getrennten Komponenten und ihre Vermischung erst im Augenblick des Gebrauchs vorgeschlagen worden. Derartige Vorschläge sind jedoch nur vereinzelt zur praktischen Ausführung gekommen. Man vermeidet mit derartigen Verfahren zwar die Gefährlichkeit des Transports, erhöht aber unter Umständen entweder die Gefahren bei der Handhabung oder diejenigen, die aus einer unvollständigen Vermischung und Detonierbarkeit erwachsen. Bei der Verwendung in Geschossen, wo der letzte Punkt besonders in die Erscheinung tritt, kommt der Umstand hinzu, daß man für die getrennten Bestandteile besondere Hüllen nötig hat, die den möglichen Vorteil der größeren Wirkung dadurch aufheben, daß sie einen besonderen Raum beanspruchen und dadurch die Ladedichte im Geschoß verringern.

Um eine einigermaßen gute Vermischung zu erzielen, ist es nötig, daß mindestens einer der Bestandteile flüssige Form besitzt und daß die Bildung des Sprengstoffs aus den Komponenten schnell und schon bei gewöhnlicher Temperatur (exotherm) erfolgt.

---

[1]) Bichel, Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1890 (1905).
[2]) Kriegstechn. Zeitschr. **10**, 410 (1907).
[3]) Vogt, Phys. Zeitschr. **12**, 1129 (1912).
[4]) Brit. Pat. 921, 2424 u. 2642 (1871); Journ. chem. soc. **26**, 796 (1873); Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **15**, 191 (1884); **22**, 220 (1891).

Man hat das Sprengelsche Verfahren besonders bei Chloratgemischen (siehe S. 366) und bei flüssiger Luft (siehe S. 389) angewandt.

Ferner hat einige Zeit das Hellhofit[1]) aus Nitroverbindungen neben konzentrierter Salpetersäure eine allerdings mehr theoretische als praktische Rolle gespielt. Es konnte sich wegen der unbequemen Handhabung und der stark belästigenden Wirkung der Salpetersäure nicht einführen.

Im Weltkriege wurde auf französischer Seite das bereits im Jahre 1881 von Turpin[2]) vorgeschlagene Panclastit in der Form eines getrennten Gemisches von Nitrobenzol und Stickstofftetroxyd, N_2O_4, in Abwurfbomben[3]) viel benutzt. Die Vermischung erfolgte nach Durchschlagen der Hülle des einen Bestandteiles durch einen Federbolzen während des Falles der Bombe[4]). Der Nachteil der Gefrierbarkeit beider Bestandteile, der die in Flugzeugen benutzten Stoffe besonders unterworfen sind, tat einer ausgedehnten Verwendung des Gemisches Eintrag[5]).

An Stelle von Nitrobenzol sind nach Turpin für die Panclastite auch andere nitrierte und nicht nitrierte Kohlenwasserstoffe, ferner Öle, Petroleum und besonders Schwefelkohlenstoff brauchbar.

Eingehende Untersuchungen über die Brauchbarkeit und sprengtechnischen Eigenschaften dieser Gemische sind von Kast und Günther[6]) angestellt worden. Es wurde bei diesen Untersuchungen gefunden, daß das fertige Gemisch die Wirksamkeit und die Nachteile (Empfindlichkeit gegen mechanische und chemische Einwirkungen) des Nitroglycerins besitzt.

Das Stickstofftetroxyd, das ursprünglich durch Erhitzen von Bleinitrat hergestellt wurde[7]), wird heute im großen bei der Herstellung der Luftsalpetersäure gewonnen[8]).

Auch den sehr empfindlichen **Chlorstickstoff**[9]), NCl_3, der sich aus Ammoniak oder Salmiak und Chlor oder durch elektrolytische Zer-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 12 122 (1880) und 17 822 (1881); Dingl. polyt. Journ. **254**, 111 (1884); Heß, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **15**, 191 (1884); Trauzl, „Sprengels saure Explosivstoffe und das Hellhofit“, Wien 1886; Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. **34**, 59 (1886).

[2]) D. R.-P. Nr. 26 936 (1882); Franz. Pat. 146 497 (1881); 147 676 (1882); Mém. poudr. salp. **2**, 575 ff., 589, 612, 621 (1884/89).

[3]) Über einen ähnlichen Vorschlag unter Verwendung flüssiger Luft vgl. D. R.-P. Nr. 319 043 (1917).

[4]) Vgl. auch Franz. Pat. 146 565 (1881).

[5]) Über die Gefahren bei der Handhabung der Bestandteile vgl. Paul, Münch. med. Wochenschr. **64**, 167 (1918).

[6]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 81 (1919).

[7]) Über seine Rektifikation mit Hilfe von Schwefelsäure vgl. Turpin, Franz. Pat. 146 637 (1881).

[8]) Vgl. auch Schweiz. Pat. 51 812 (1909).

[9]) Über sprengtechnische Eigenschaften vgl. Berthelot, „Sur la force etc.“ **2**, 173.

setzung von Salmiak leicht herstellen läßt, und seine substituierte Form, das **Dichlormethylamin,** $N.Cl_2.CH_3$[1]), hat man auf diese Weise für Sprengungen verwertbar zu machen gesucht.

d) Flüssigluft-Sprengstoffe.

Allgemeines. Die bequeme und verhältnismäßig billige Darstellung der sogenannten flüssigen Luft, eines Gemisches von flüssigem Sauerstoff mit mehr oder weniger flüssigem Stickstoff, nach dem Verfahren von Linde[2]), hat den Erfinder veranlaßt, diese in Mischung mit organischen Stoffen als Sprengmittel vorzuschlagen[3]). Der Wert der flüssigen Luft für diesen Zweck hängt von ihrem Sauerstoffgehalt ab. Wenn man diesen Gehalt durch Verdunstenlassen des Stickstoffs auf 50 Proz. anreichert, so kann man durch Zusatz von Kohle Mischungen erhalten, die bei der Verbrennung etwa 1200 Cal. Wärme entwickeln[4]), die also bezüglich des Energiegehalts den kräftigsten Sprengmitteln nahe kommen. Bei der Verbrennung von Kohlenstoff in reinem Sauerstoff erhält man sogar nach Tab. II auf S. 34 unter Berücksichtigung der Verdampfungswärme des Sauerstoffs eine Wärmeentwickelung von 2100 Cal., mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff von der Konstitution des Hexans 2300 Cal. Die kubische Dichte des Sprengstoffs beträgt jedoch keinesfalls mehr als 1,15, so daß die Brisanz diejenige der Nitroverbindungen und mittelkräftigen Dynamite (Gelatinedynamit) kaum, diejenigen der Sprenggelatine keineswegs erreichen wird und bei flüssiger Luft mit 80 Proz. Sauerstoffgehalt und einem spezifischen Gewicht von 1,1 noch weiter auf $^4/_5$ bis $^3/_4$ ihres Betrags erniedrigt wird. Bei der praktischen Anwendung tritt außerdem noch hinzu, daß durch die Notwendigkeit der Anwendung gut isolierter Patronenhüllen und den verdampfenden Sauerstoff die Ladedichte noch kleiner als 1,1 wird.

Die flüssigen Luftgemische sollen den Vorteil haben, daß sie zu ihrer Zündung keiner Sprengkapsel bedürfen (s. S. 347). Der Patronendurchmesser muß dann mindestens 30 mm betragen. Man ist aber neuerdings von dieser einfachen Zündung wieder abgekommen, weil man, was von vornherein anzunehmen war, mit Sprengkapseln eine viel bessere Wirkung erzielte (s. auch S. 400).

---

[1]) D. R.-P. Nr. 301 799 (1914).

[2]) Linde, D. R.-P. Nr. 88 824 (1895); 173 620 (1902); Dingl. polyt. Journ. **303**, 40 (1897); Müller, Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 731; vgl. auch Claude, D. R.-P. Nr. 177 519 (1903) und derselbe, „L'air liquide, oxygène, azote", Paris 1909; Giese, „Die Verflüssigung der Luft und ihre Zerlegung", Leipzig 1909: Kausch, „Die Herstellung und Verwendung usw. von flüssiger Luft", Weimar 1913; Pabst, „Flüssiger Sauerstoff und seine Verwendung im Bergbau", München, Berlin 1917.

[3]) D. R.-P. Nr. 100 146 (1897); Brit. Pat. 18 929 (1897); Franz. Pat. 269 740 (1897); Belg. Pat. 130 175 (1897).

[4]) Schulz, Glückauf **34**, 341 (1898). Über theoretische Arbeitsleistung vgl. auch Martin, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 233 (1916); Stettbacher (Enderli), Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 153 u. 244 (1919).

Da die Mischungen am Verbrauchsort hergestellt werden müssen, gehören sie zu der Klasse der Sprengelschen Sprengstoffe (s. S. 386). Dabei haben sie noch vor den anderen Sprengstoffen dieser Art den Vorzug, daß sie nach einiger Zeit durch Verdampfen des Hauptbestandteils wirkungslos und somit ungefährlich werden. In der ständigen Verflüchtigung des Sauerstoffs liegt aber auch der Nachteil der Veränderlichkeit in der Zusammensetzung und der Unmöglichkeit, einen festen Besatz zu verwenden und eine größere Anzahl von Schüssen gleichzeitig abzutun [1]) (wenn dies nicht durch besonders konstruierte Zünder ermöglicht wird, s. auch S. 401), abgesehen davon, daß durch die Verdampfung, die während des Transports, Ladens und Besetzens bis zu 80 Proz. der hergestellten Menge betragen kann, die Wirtschaftlichkeit stark beeinträchtigt wird.

Mit der Herstellnng der Mischung an Ort und Stelle gibt man außerdem einen Hauptvorteil der festen Sprengstoffe preis, der darin besteht, daß sich ihre Energie an beliebigem Ort und zu beliebiger Zeit auslösen läßt.

Das aus Kohle, Holzmehl [2]), Schwefel, Petroleum neben Kieselgur usw. und flüssiger Luft bestehende Oxyliquit [3]) hat daher zuerst nur versuchsweise und vorübergehend beim Bau des Simplontunnels Verwendung gefunden.

Die Versuche sind dann im Jahre 1912/13 sowohl in Frankreich [4]) als auch in Deutschland [5]) wieder aufgegriffen worden, nachdem es ge-

---

[1]) Vgl. auch Heß, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **30**, 483 (1899); Le Sueur, Journ. ind. eng. chem. **6**, 241 (1914).

[2]) Über Nachteile des Holzmehls vgl. Kohle u. Erz 1916, S. 74; Kali **10**, 121 (1916).

[3]) Linde, Sitzungsber. d. Münch. Akad. d. Wiss. 1899, S. 65; Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. **44**, 71 (1900); vgl. auch Larsen, Arms a. explos. **8**, 108 (1900); Maxim, Scient. amer. 1900, p. 163; Sieder, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 358; Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 87 (1906); **10**, 165 ff. (1915); Pabst, a. a. O.

[4]) Vgl. Troller, La nature **40**, 2059 (1912); Claude, III. intern. Kältekongr., Chicago 1913, nach Zeitschr. f. angew. Chem. **26**, III, 819 (1913); Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **45**, 789 (1914); Delpech, La technique moderne **6**, 311 (1913).

[5]) Spielmann, Chem.-Ztg. **37**, 416 (1913); Zeitschr. f. d. Steinbr.-Berufsgen. **30**, 36 (1915); **31**, 18 (1916); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 89, 109 (1916); Kolbe, Zeitschr. f. Sauerstoff- u. Stickstoff-Ind. **4**, 237 (1912) u. **5**, 64 (1913); Soc.-Technik **12**, 1 (1913); Bechstein, Prometheus **24**, 701 (1913); v. Linde, Chem.-Ztg. **37**, 544 (1913): Przyborski, Montan. Rundsch. **7**, 146 (1915); ferner Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 186 (1915); Liesegang, Der Bergbau **28**, 235 (1915); Wüster, Dingl. polyt. Journ. **330**, 201 (1915); Mewes, Zeitschr. f. Sauerstoff- u. Stickstoff-Ind. **7**, 17, 41 (1915); ferner Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. **63**, 26 (1915); **64**, 1 (1916) (Versuche in Preußen); Diederichs, Stahl u. Eisen **35**, 1145 (1915); **40**, 52 (1920); Ann. f. Gew. u. Bauw. (Glaser) **79**, 21 (1916); Kohle u. Erz 1916, S. 74; Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase **18**, 94 ff. (1917) und Sonderabdruck Weimar 1917; Heberle, Kali **10**, 17, 113 (1916); ferner ebenda, S. 197; Gropp, Hundt u. Schöpe, ebenda **13**, 17 ff. (1919); Penkert, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 285 (1916). Über Sprengungen unter Wasser vgl. Sieder, D. R.-P. Nr. 300670 (1916) u.

lungen war, den Sauerstoff in der flüssigen Luft immer mehr anzureichern. Man verwendet jetzt Gemische mit etwa 85 Proz. Sauerstoffgehalt. Nach dem Verfahren von Claude soll sogar die unmittelbare Gewinnung flüssigen Sauerstoffs aus der Luft möglich sein, doch ist dabei zu berücksichtigen, daß die Herstellungskosten mit dem Sauerstoffgehalt nicht unwesentlich ansteigen. Auch der Herstellungspreis ist im Laufe der Zeit erheblich gesunken.

Daß die flüssige Luft im Kriege zu gesteigerter Bedeutung gekommen ist, bedarf keiner besonderen Erwähnung; ihre Anwendung beschränkte sich aber auf Sprengungen, wie sie im Bergbau- und Straßenbaubetrieb vorkommen [1]).

Mit der Erhöhung des Sauerstoffgehalts ist jedoch auch die Empfindlichkeit der Mischungen gegen mechanische Einwirkungen, namentlich derjenigen mit Kohlenwasserstoffen u. a., die in der Empfindlichkeit den Dynamiten nahekommen, merklich gewachsen; ferner spricht die leichte Entzündlichkeit durch Zündschnur nicht für große Handhabungssicherheit, und schließlich sind verschiedentlich Fälle beobachtet worden, bei denen Selbstentzündungen von besetzten Schüssen eingetreten sind [2]). Die Ursache dieser letztgenannten Erscheinung ist aber wohl weniger auf die chemische Beschaffenheit der flüssigen Luft als auf das physikalische Verhalten [Ausströmen unter hohem Druck und dadurch bedingte elektrische [3]) und ähnliche Vorgänge] zurückzuführen.

Zusammensetzung. Als Zusätze [4]) sind außer den schon genannten Stoffen Aluminium [5]) Naphthalin und der aus diesem hergestellte Ruß [6]), sowie organische Flüssigkeiten [7]), ferner an Stelle des Holzmehls

---

Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 8 (1917); Němejc, Montan. Rundsch. **9**, 379 ff. (1917) (Versuche in Österreich); Pabst, a. a. O.; Schwarz, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 32 (1919); Lisse, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. **63**, 741 (1919); Theune, Kriegstechn. Zeitschr. **22**, 109 (1919) (Erfahrungen im Kriege); Edelhoff, Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, III, 84 (1919) (Erfahrungen bei Stubbensprengungen); de Jong, De enginieur 1919, p. 166 (Versuche in den Niederlanden).

[1]) Vgl. auch Stettbacher, Schweiz. Zeitschr. f. Art. u. Genie **53**, 339 (1917).

[2]) Vgl. Martin, a. a. O.; Jahresber. d. westf. Berggewerkschaftskasse für 1917/18, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 331 (1818).

[3]) Über die elektrischen Eigenschaften der flüssigen Luft und ihrer Verunreinigungen vgl. Ebert u. Hofmann, Sitzungsber. d. königl. bayer. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl., **30**, Heft 1 (1900).

[4]) Über den Einfluß der Zusätze auf die Lebensdauer der Patronen vgl. Martin, a. a. O., S. 251.

[5]) Franz. Pat. 450 750 (1912); Brit. Pat. 1928 (1913); D. R.-P. Nr. 300 630 (1914); Schweiz. Pat. 72 057 (1916) (Metallpulver).

[6]) Franz. Pat. 463 876 (1912). Über Erfahrungen mit Ruß und Einfluß verschiedener Sorten von Ruß vgl. Nicolai, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. **64**, 37 (1916); Kali **11**, 113 (1917).

[7]) Nodon, Franz. Pat. 448 732 (1911) u. Cosmos **61**, 598 (1912).

und Rußes das namentlich für wetter- und handhabungssichere Sprengstoffe wertvolle Korkschleifmehl[1]) empfohlen worden.

Die Saugfähigkeit[2]) der Zusätze ist auf die Leistungsfähigkeit des Sprengstoffs von großem Einfluß; es sind daher neben dem auch in dieser Hinsicht vorteilhaften feinen Korkschleifmehl nur ganz bestimmte Sorten von Ruß und Holzmehl, das allerdings dem Ruß beträchtlich nachsteht, anwendbar und bei anderen organischen Zusätzen (Petroleum) besondere Saugmittel, wie z. B. Kieselgur, trotz ihres Energieverbrauchs nicht zu entbehren.

Fabrikation. Die Fabrikation der Flüssigluft-Sprengstoffe beschränkt sich auf die Herstellung der flüssigen Luft aus atmosphärischer Luft durch Komprimieren, Entspannen unter Anwendung des Gegenstromprinzips und Rektifizieren der gewonnenen Flüssigkeit zur Anreicherung des Sauerstoffgehalts von etwa 40 auf etwa 85 Proz.

Die Herstellung der flüssigen Luft erfordert eine umfangreiche maschinelle Einrichtung.

Eine moderne nach den Grundsätzen von Linde eingerichtete Luftverflüssigungsanlage[3]), wie sie von der Oxhydric-A. G. (früher Maschinenfabrik) Fürth bei Cöln hergestellt wird, ist in den Fig. 73 bis 79 dargestellt und von Diederichs (a. a. O.) folgendermaßen beschrieben worden:

„Der Antrieb der in Fig. 73 schematisch dargestellten Anlage erfolgt durch Elektromotor auf die Kompressorwelle; diese treibt eine Transmission, von welcher aus wiederum die Hilfsmaschinen, Laugepumpe und Ammoniakkompressor angetrieben werden.

„Die durch die Saugleitung *a* angesaugte Luft tritt zunächst in den Reiniger *b* ein, in welchem sie durch Berieselung mit Ätzkali- oder Ätznatronlauge von dem mitgerissenen Staub und vor allem von der Kohlensäure befreit wird. Die Lauge wird durch eine kleine, von der Transmission getriebene Pumpe *d* in Umlauf gehalten. Der an dem Kohlensäureabscheider angebrachte Flüssigkeitsabschneider *c* dient dazu, etwa mitgerissene Lauge abzuschneiden.

„Von hier gelangt die Luft in den dreistufigen Kompressor *e* mit Tandemzylinderanordnung (s. Fig. 74), in welchem die Kompression während der Anfahrzeit auf höchstens 150 bis 200, während des Be-

---

[1]) Vgl. Jahresber. d. westf. Berggewerkschaftskasse für 1917/18, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 331 (1918).

[2]) Vgl. u. a. Martin, a. a. O.

[3]) Vgl. auch Bernstein, „Die Anlage zur Erzeugung flüssiger Luft für Sprengzwecke auf der Gottessegengrube in Antonienhütte“, Glückauf **51**, 1235 (1915); Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase **16**, 101 (1914); Gropp, Hundt u. Schöpe, a. a. O.; Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. **67**, 282 (1919) (Anlage der Berginspektion Bleicherode).

harrungszustandes auf 100 Atm. erfolgt. Die Druckstufung ist in allen Zylindern gleich. Nach jeder Druckstufe wird die Preßluft in Schlangenkühlern, die alle drei im Rahmen des Kompressors untergebracht sind, auf ihre Anfangstemperatur abgekühlt, so daß also die verdichtete Luft mit einer Temperatur von 15 bis 20° aus dem Kompressor heraustritt.

„Durch die Hochdruckleitung *f* gelangt die Luft nun in den Vorkühler *g*, in welchem sie durch den aus dem Verflüssigungsapparat *m* durch die Leitung *o* entweichenden kalten Stickstoff vorgekühlt wird. Beim Austritt aus dem Vorkühler wird ihr in dem Ölabschneider *h* das mitgeführte Öl entzogen und nunmehr tritt sie, nachdem sie in dem Nachwärmer *t* durch die äußere Temperatur wieder angewärmt ist, in die Trockenbatterie *i*, wo die Entziehung der Feuchtigkeit und des letzten Restes von Kohlensäure durch Ätzkali oder Ätznatron erfolgt.

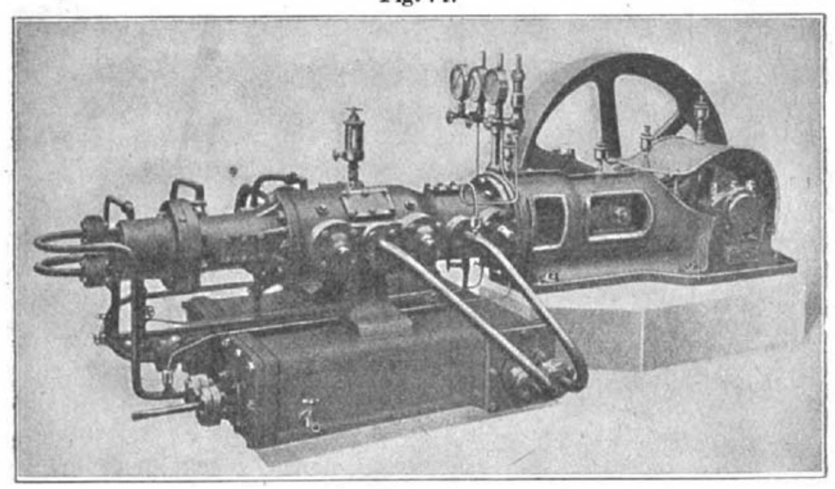
„Nachdem die Luft so vorgetrocknet und gereinigt ist, wird sie durch das Dreiwegeventil *k* in den sogenannten Tiefkühler *l* geleitet und hier durch künstliche Kühlung auf — 20° heruntergekühlt.

„Zur Erzeugung dieser Kühlung wird ein Ammoniak- oder Kohlensäurekompressor *p* verwendet, von welchem aus das hochgepreßte Kältemittel, nachdem es in dem Kondensator *q* kondensiert worden ist, dem Tiefkühler zugeführt wird; es durchläuft dabei die Regelvorrichtung *r* mit Saug- und Druckmanometer. Die Kühlung des Kondensators wird durch zugeführtes Kühlwasser bewirkt. Nachdem im Tiefkühler der Wärmeaustausch zwischen der komprimierten Luft und dem Kältemittel stattgefunden hat, wird

Fig. 73. Schema eines Luftverflüssigungsapparats.

dieses, nachdem es inzwischen durch die Wärmeaufnahme wieder gasförmig geworden ist, von der Kältemaschine wieder angesaugt.

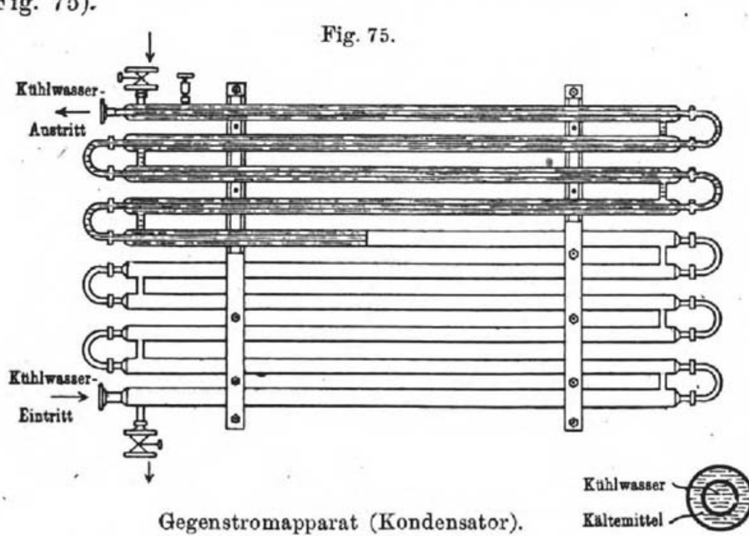
Fig. 74.



Luftkompressor.

„Die Maschine wird von der Transmission angetrieben. Der Vorkühler *g*, Tiefkühler *l* und Kondensator *q* sind Doppelröhren-Gegenstromapparate mit autogenverschweißten Verbindungsstellen der Außenrohre (s. Fig. 75).

Fig. 75.



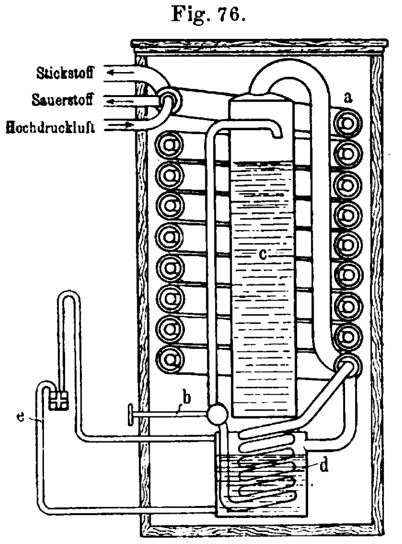
Gegenstromapparat (Kondensator).

„Aus dem Tiefkühler *l* tritt die auf — 20° vorgekühlte Luft in den Verflüssigungsapparat *m*, in welchem nicht nur die Luft verflüssigt wird, sondern auch die Trennung der Luft in Sauerstoff und Stickstoff vor sich geht. Die wesentlichsten Bestandteile dieses Apparates, den Fig. 76

schematisch zeigt, sind der Austauscher *a*, das Entspannungsventil *b* und die Rektifikationssäule *c*. Der Austauscher besteht aus einem konzentrischen Röhrensystem, durch dessen inneres Rohr die hochgepreßte vorgekühlte Luft eintritt. Durch das äußere Rohr zieht der freigewordene kalte Stickstoff in entgegengesetzter Richtung ab, auf diese Weise seine Kälte im Gegenstromprinzip an die Preßluft abgebend und sie auf etwa — 170° weiter hinunterkühlend.

„Die Preßluft durchströmt weiter eine Druckschlange *d*, die im Beharrungszustande in einem Bade flüssigen Sauerstoffs liegt, wird hier weiter verdichtet und gelangt zum Entspannungsventil *b*, in welchem sie durch plötzliche Entspannung auf nahezu atmosphärischen Druck entspannt wird; der Drucksturz erzeugt die für die Verflüssigung erforderliche Kälte.

Fig. 76.



Luftverflüssiger (schematisch).

„Die flüssige Luft rieselt, zunächst noch in der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, durch die Rektifikationssäule in den unteren Behälter hinab. Auf diesem Wege wird ihr allmählich der Stickstoff entzogen, so daß sie unten als nahezu reiner Sauerstoff ankommt. Dies geschieht auf folgende Weise: Die durch die vorhin erwähnte Druckschlange strömende Preßluft hat eine etwas höhere Temperatur als das Sauerstoffbad; diese Temperaturdifferenz genügt, um aus dem Sauerstoffbade Dämpfe zu entwickeln, welche durch die Rektifikationssäule nach oben steigen im Gegenstrom zu der herunterrieselnden flüssigen Luft. Da die Sauerstoffdämpfe wiederum wärmer sind als die flüssige Luft, so bewirken sie durch Erwärmung dieser eine Verdampfung des Stickstoffs, während sie selbst sich niederschlagen und mit der Flüssigkeit nach unten fließen. Auf diese Weise wird oben Stickstoffdampf, unten nahezu reiner flüssiger Sauerstoff gewonnen. Der Stickstoff entweicht ins Freie und kühlt dabei die Preßluft, wie bereits früher bemerkt, auf diesem Wege im Vorkühler *g* ab.

„Der flüssige Sauerstoff wird durch einen Hahn in Flaschen abgezapft. Ein Flüssigkeitsanzeiger *e* läßt die im Apparat sich sammelnde Menge erkennen.

„Durch das dritte Rohr, das sich an den unten befindlichen Sauerstoffbehälter anschließt, kann gasförmiger Sauerstoff gewonnen werden. Diese Einrichtung ist jedoch nur dann vorhanden, wenn außer der Gewinnung flüssigen Sauerstoffs auch diejenige gasförmigen Sauerstoffs zu

irgendwelchen anderen technischen oder sanitären Zwecken beabsichtigt ist. Die Anlage wird in diesem Falle durch Angliederung eines Gasometers zur Sammlung und eines Kompressors zur Verdichtung des Sauerstoffs auf etwa 150 Atm. zwecks Füllung in Druckflaschen erweitert.

„Die Figuren 77 und 78 zeigen den Verflüssigungsapparat in Schnitt und Ansicht. Die ganze Apparatur ist in Kupfer und Bronze ausgeführt

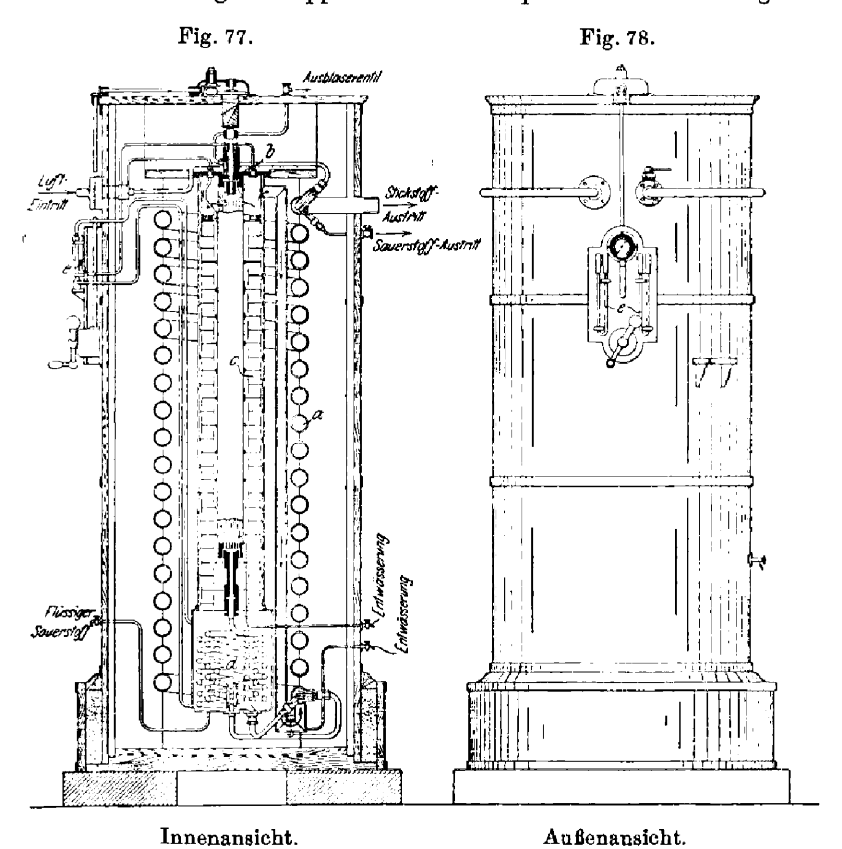


Fig. 77. Innenansicht. Fig. 78. Außenansicht.

Luftverflüssigungsapparat.

wegen der hohen Zähigkeit dieser Metalle auch bei niedrigen Temperaturen. Zur Beschränkung der Kälteverluste ist sie in einen Holzmantel eingebaut, dessen Zwischenräume mit einem Isolierstoff, Schafwolle oder Seidenabfällen, ausgefüllt sind.

„Das schon erwähnte Dreiwegeventil *k* dient dazu, die Luft durch die sogenannte Auftauvorrichtung *n* zu leiten, wenn durch eingedrungene Feuchtigkeit die Leitungen des Trennungsapparates vereist sein sollten. Es kann nämlich immerhin nach 14 tägigem Betrieb vorkommen, daß die kleinen luftführenden Rohre des Trennungsapparates durch mitgerissene Luftfeuchtigkeit sich zusetzen.

„Die Auftauvorrichtung wird durch Dampf oder irgend eine andere Wärmequelle geheizt; die Hochdruckleitung zum Tiefkühler ist hierbei abgesperrt. Das Auftauen dauert etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden.

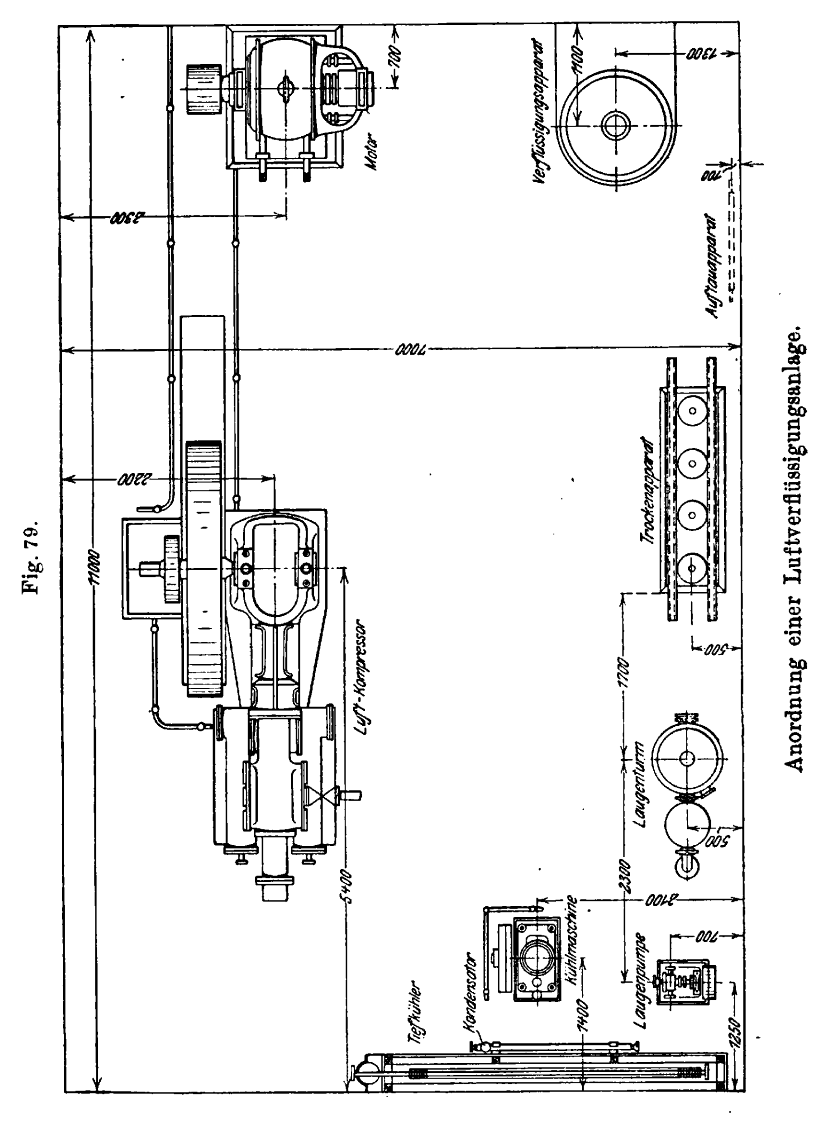


Fig. 79.

Anordnung einer Luftverflüssigungsanlage.

„Zur Erzielung des Enderzeugnisses bedarf die Anlage einer gewissen Anfahrzeit, die je nach der Außentemperatur $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde beträgt. Zu Beginn des Betriebes ist natürlicherweise weder das kalte Sauerstoffbad vorhanden noch die Wirkung des Austauschers und der Rektifikationssäule. Der normale Zustand stellt sich erst allmählich ein. Die Anlage muß sich auf diesen erst hinaufarbeiten; daher im Anfang der

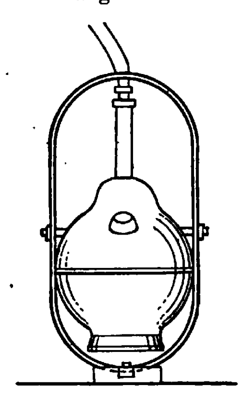
hohe Kompressionsdruck von rund 200 Atm. Je höher nämlich der Kompressionsdruck ist, desto größer ist auch bei der Entspannung der Temperatursturz, der für je 1 Atm. 0,25° beträgt. Durch den hohen Kompressionsdruck während der Anfahrzeit wird daher der Betrieb schneller seinem Beharrungszustand entgegengeführt.

„Nach Erreichung des Beharrungszustandes wird der Anfangsdruck nach und nach auf etwa 100 Atm. verringert, mit welchem Druck nunmehr dauernd gearbeitet wird. Es braucht jetzt nur noch die Kälte erzeugt zu werden, die zur Erhaltung des Beharrungszustandes erforderlich ist, und die durch den Wärmeaustausch und die Unvollkommenheit der Isolation des Apparats verloren geht. Dementsprechend sinkt auch der Kraftbedarf um etwa 20 bis 25 Proz.

„Zur Bedienung der Anlage ist ein Arbeiter erforderlich, der zeitweise von einem Hilfsarbeiter unterstützt wird. Eine Anlage von 20 Liter-Stundenleistung benötigt zum Antrieb einen Motor von 80 PS Leistung; im Beharrungszustand fällt der Kraftbedarf auf etwa 60 PS. Fig. 79 zeigt die Anordnung einer solchen Anlage."

Andere abgeänderte Verfahren der Luftverflüssigung sind von Claude und von Mewes (a. a. O.), sowie neuerdings von Heylandt ausgearbeitet worden. Der Unterschied besteht in der Anwendung eines Expansionszylinders und anderer Kompressionsdrücke, sowie im Fortfall der künstlichen Vorkühlung [1]).

Fig. 80.



Kanne für flüssige Luft.

Um den Transport der flüssigen Luft einzuschränken, hat man früher die Kompressoren in den Gruben selbst aufgestellt, doch hat man dies aus Sicherheitsgründen wieder aufgegeben [2]) und dafür, um die Verdampfungsverluste möglichst zu vermeiden, der Konstruktion und Verbesserung der Transportgefäße erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet.

Art der Anwendung. Die flüssige Luft [3]) wird in besonderen nach Art der Weinholt-Dewarschen Flaschen konstruierten Kannen [4]) (s. Fig. 80), die als Sammelgefäße bis zu 150 Liter

---

[1]) Vgl. darüber Diederichs, Stahl u. Eisen **40**, 55 (1920).

[2]) Vgl. u. a. Bramkamp, Chem. Ind. **37**, 81 (1914) und Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase **16**, 203 (1914); Mewes, Zeitschr. f. Sauerstoff- u. Stickstoffind. **7**, 99 (1915).

[3]) Über eine Einrichtung (Thermoelement) zum Messen des Sauerstoffgehalts vgl. Reineke, D. R.-P. Nr. 299935 (1916).

[4]) Vgl. auch Wood u. Knudson, Franz. Pat. 337328 (1903); Kowastch, D. R.-P. Nr. 294611 (1915); Kowastch u. Mewes, D. R.-P. Nr. 296575 (1915); Mewes, D. R.-P. Nr. 292727 (1915); ferner über Allgemeines betr. Aufbewahrung, Beförderung usw. Sprengst., Waff. u. Mun. **12**, 120 (1917).

(s. Fig. 81 und 82), als Transportgefäße, die vor Ort gebracht werden, etwa 25 Liter fassen, befördert. Wo eine Kompressionsanlage in der Nähe des Verbrauchsorts untunlich ist, werden die Sammelgefäße auch auf große Strecken befördert. Von den Transportgefäßen wird die flüssige Luft in die ähnlich konstruierten becherförmigen Tränkungsgefäße (s. Fig. 83) eingegossen. In diesen Gefäßen werden die Patronen, die aus einem mit dem Kohlenstoffträger gefüllten Baumwoll- oder Papierbeutel be-

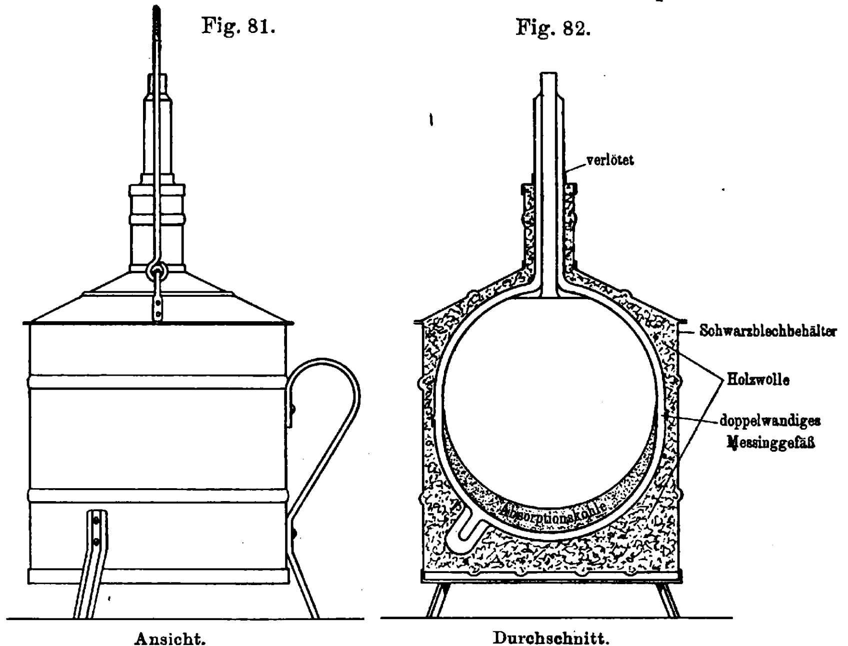


Fig. 81. Ansicht. Fig. 82. Durchschnitt.

Transport- und Aufbewahrungsgefäß für flüssige Luft.

stehen, so lange eingetaucht, bis sich der Kohlenstoffträger mit der flüssigen Luft vollgesaugt hat, was daran zu erkennen ist, daß die Patrone untersinkt. Dieses bereits beim Oxyliquit benutzte „Tauchverfahren“, bei dem die mit dem Kohlenstoffträger gefüllten Patronen außerhalb des Bohrlochs mit der flüssigen Luft getränkt werden, wird heute wieder fast allgemein als sogenanntes „Marsitverfahren“ angewendet [1]).

Die Kannen und Tränkungsgefäße [2]) bestanden ursprünglich aus Glas, doch hat man später solche aus Porzellan, Kupfer, Messing und

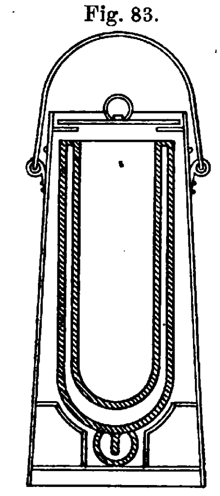
---

[1]) Über Fertigmachen der Patronen und Besetzen des Bohrlochs (in Mährisch-Ostrau) vgl. Schwarz, Eis- u. Kälteind. **19**, 125 (1917); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 32 (1919). Über eine Patronenfüllmaschine vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **15**, 46 (1920).

[2]) Vgl. auch Baldus, D. R.-P. Nr. 277 697 (1912); Sieder, D. R.-P. Nr. 295 270 u. 297 225 (1915); Daege, D. R.-P. Nr. 296 479 (1915); Kowastch u. Baldus, D. R.-P. Nr. 296 611 (1915); Kowastch, D. R.-P. Nr. 305 740 (1915); Mittelbach, D. R.-P. Nr. 310 593 (1917); Nr. 311 017 (1916); Kowastch, D. R.-P. Nr. 312 447 (1915).

sogar (während des Krieges) aus Eisen hergestellt [1]). Wegen ihrer Zerbrechlichkeit oder leicht verletzbaren dünnen Wandung werden sie in widerstandsfähige Eisenblechhüllen eingeschlossen, wobei der Zwischenraum zwischen Blechhülle und Gefäßwandung mit Isolierstoff ausgefüllt wird. Zur Verbesserung des Vakuums zwischen den beiden Gefäßwandungen bringt man in dem Zwischenraum einen kleinen Behälter mit frisch geglühter Holzkohle [2]) an. Mit derartiger Holzkohle versehene Heylandtflaschen zeigen die Figuren 81 bis 84.

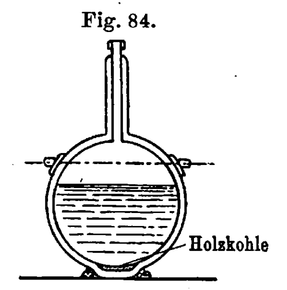
Fig. 83.



Tränkungsgefäß.

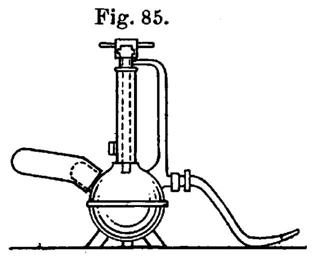
Ein anderes Tränkungsverfahren, das aber bereits wieder verlassen ist, ist das Einfüllverfahren von Kowastch [3]). Es beruht darauf, daß die ungetränkte Patrone in das Bohrloch eingebracht und erst nach dem Besetzen mit Hilfe eines gleichzeitig mit der Patrone eingesetzten Pappröhrchens mit der flüssigen Luft gesättigt wird. Das Verfahren soll den Vorzug haben, daß während des Besetzens des Bohrlochs ein Verlust an flüssiger Luft nicht in gleicher Weise wie beim einfachen Tränkungsverfahren eintritt. Die bei diesem Verfahren verwendete Füllflasche ist in Fig. 85, die mit den Füll- und Entlüftungsröhrchen (aus Papier) versehene Patrone in Fig. 86 abgebildet, während die Art des Einfüllens, das unter dem Druck der verdampfenden Luft erfolgt, aus Fig. 87 ersichtlich ist. Die gleichfalls in Fig. 86 abgebildete Raumnadel dient zum Ausfüllen der Höhlung der Papierröhrchen während des Besetzens.

Fig. 84.



Heylandtflasche.

Fig. 85.



Füllflasche.

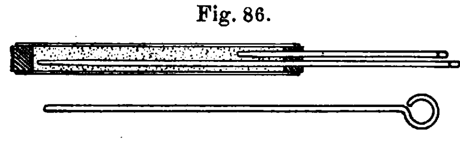
[1]) Über Erfahrungen mit Gefäßen aus verschiedenem Werkstoff vgl. Wachlowski, Glückauf **54**, 406 (1918); Moser, Zeitschr. f. angew. Chem. **31**, I, 100 (1918) (Sonderabdruck) und ebenda **32**, I, 365 (1919).

[2]) Dewar, D. R.-P. Nr. 169514 (1904). Über die Selbstexplosion der Holzkohle in solchen Gefäßen bei Eindringen von flüssiger Luft in Gegenwart von Eisenoxyd vgl. Wöhler, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 365ff. (1918).

[3]) Baldus u. Kowastch, D. R.-P. Nr. 244036 (1910); Schweiz. Pat. 55941 (1911); D. R.-P. Nr. 273401 (1913); Zeitschr. f. Sauerst. u. Stickstoffind. **8**, 39ff. (1916).

Für beide Tränkungsverfahren sind auch wärmeundurchlässige Patronenhüllen [1]) vorgeschlagen worden, die die Verflüchtigung der Luft möglichst verzögern sollen [2]). (Siehe jedoch S. 388.)

Fig. 86.

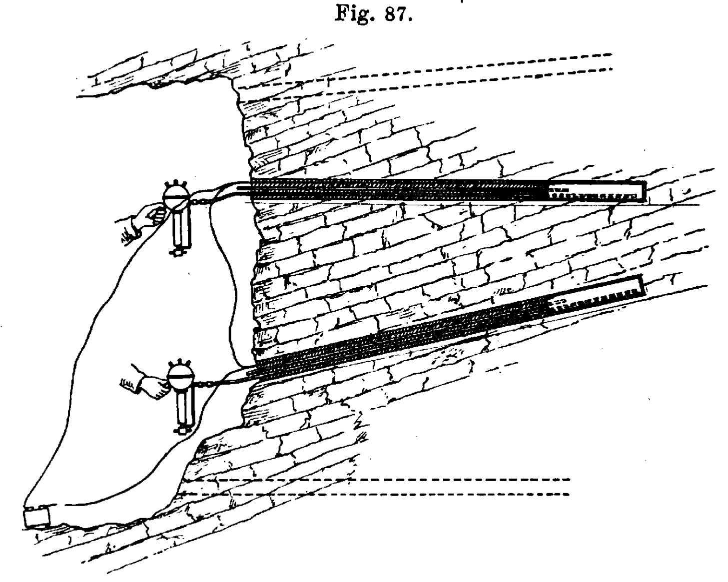


Patrone mit Füll- und Entlüftungsröhrchen und Raumnadel.

Unter Zuhilfenahme wettersichermachender Zusätze hat man auch schlagwettersichere Flüssigluft-Gemische [3]) hergestellt, doch scheinen derartige Sprengstoffe noch unsicher in der Wirkung zu sein [4]).

Die Konstruktion eines geeigneten sicher wirkenden Zünders macht bei Verwendung der flüssigen Luft besondere Schwierigkeiten. Die gewöhnlichen Zünder ergeben häufig Versager, die zum Teil auf die

Fig. 87.



Einfüllverfahren nach Baldus und Kowastch.

unmittelbare Einwirkung der Kälte auf die Zünderteile, zum Teil auf das Eindringen der flüssigen Luft in den Zünder, zum Teil wohl auch auf Kondensation von Feuchtigkeit im Innern des Zünders zurück-

[1]) Franz. Pat. 451265 (1912) u. Zus. Nr. 17046 (1912); D. R.-P. Nr. 268131 (1912); Brit. Pat. 3102 (1913); D. R.-P. Nr. 296592 (1915).

[2]) Über Anordnung der Patronen im Bohrloch vgl. D. R.-P. Nr. 296907 (1915); Wilhelmi, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 336 (1916).

[3]) Kowastch u. Baldus, D. R.-P. Nr. 287275 (1913) (Wasserzusatz mit Hilfe von Bindemitteln). Vgl. auch Mewes, Zeitschr. f. Sauerstoff- u. Stickstoffind. **7**, 99 (1915).

[4]) Vgl. Jahresber. d. westf. Berggewerkschaftskasse für 1915, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 396 (1916). Über Verwendung unter Wasser vgl. Sieder, D. R.-P. Nr. 300670 (1916).

zuführen sind. Trotz vieler Versuche und Vorschläge sind die Schwierigkeiten auch heute noch nicht ganz behoben [1]). Als Einleitungszündung werden am besten nur elektrische Zünder, nicht aber Bickfordsche Zündschnur verwendet, da diese durch ihr Funkensprühen, das durch den verdampfenden Sauerstoff begünstigt und zur Flamme angefacht wird, eine vorzeitige Entzündung der Patrone hervorrufen kann. Man hat daher die Zündschnur mittels eines durchbohrten Holzpfropfens, den man vor dem Besatz in das Bohrloch einführt, vor der Einwirkung des Sauerstoffs zu schützen gesucht.

Die Unsicherheit der Wirkung läßt sich auch dadurch nicht ganz beseitigen, daß man die Zünder selbst aus den Gemischen mit flüssiger Luft herstellt, wie dies schon vorgeschlagen worden ist [2]), und daß man Zeitzünder (s. S. 455) verwendet, die gestatten, eine größere Anzahl von Schüssen gleichzeitig abzutun [3]). Die Flüssigluft-Zünder werden derart hergestellt, daß man die Zusatzstoffe in Blechhülsen mit Schlitzen einfüllt, durch die die flüssige Luft eindringen kann.

---

[1]) Über den Einfluß der flüssigen Luft auf die verschiedenen Zündungen, Vorkommen von Versagern usw. vgl. Assel, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 58 (1916); Martin, ebenda **11**, 252 (1916); Stettbacher, ebenda **12**, 187 (1917); Nicolai, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. **64**, 87 (1916), ferner Kali **10**, 197 (1916); Jahresber. d. westf. Berggewerkschaftskasse für 1917/18, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 337 (1918).

[2]) Vgl. Baldus u. Kowastch, D. R.-P. Nr. 282780 (1913); 292554 (1914).

[3]) Vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **15**, 45 (1920).

C. Zündmittel[1]).

Einteilung. Der Zweck der Zündmittel ist die möglichst sichere und gleichmäßige Einleitung der chemischen Umsetzung der Sprengstoffe. Je nachdem diese Umsetzung durch Wärmeübertragung (Flamme) oder durch Druckübertragung (Stoß) erfolgen soll (s. S. 19), unterscheidet man verschiedene Gruppen von Zündmitteln:

1. Zündsätze für die Zündhütchen und
2. Knallsätze für die Sprengkapseln (Detonatoren, Sprengzündhütchen).

Als Untergruppe kommt hinzu

3. Zündschnüre zur Übertragung der Zündung auf kleinere, größere Entfernungen und als Zeitzünder.

Ihren sprengtechnischen Eigenschaften nach unterscheidet man dagegen:

1. Selbstzündungen, die auf einfachem Wege durch mechanische Einwirkung (Schlag, Reibung) entzündet werden,
2. Zündungen, deren Entzündung nicht durch einfache Mittel, sondern durch Einwirkung anderer (flamme- und funkengebender) Hilfsmittel geschehen muß,
3. sprengkräftige Zündungen, die wegen der Anwesenheit einer Sprengkapsel brisante Wirkung entfalten können,
4. nichtsprengkräftige Zündungen, die eine Sprengkapsel nicht enthalten.

---

[1]) Literatur: Mahler u. Eschenbacher, „Die Sprengtechnik im Dienst der Ziviltechnik", S. 87, Wien 1881; Escales u. Stettbacher, „Initialexplosivstoffe", Leipzig 1917; Neitzel, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 145 ff. (1913); Stettbacher, ebenda **9**, 341 ff. (1914) (Allgemeines und Theoretisches); Will, Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl., S. 210 (1913) (Entwicklung u. Bedeutung); Exler, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 245 (1906) (Einteilung und Verwendung). Über die Bezeichnung der französischen militärischen Zündmittel vgl. „Manuel à l'usage des sousofficiers chargés des manupulations des munitions etc.", p. 69 ff., Paris 1912; der belgischen: „Instruction sur les munitions et artifices de l'artillerie de forteresse", Brüssel 1913.

Verwendung. Praktische Anwendung finden die Zündmittel zur Herstellung von:

1. Zündungen allgemeiner Art, wie Sprengkapseln, elektrischen Zündern, Zündschnüren u. a.
2. besonderen Zündungen:
   a) Geschütz- und Gewehrzündungen, wie Zündhütchen, Feldschlagröhren, Reib- und Schlagzündschrauben.
   b) Geschoßzündungen, wie Granatzünder, Zündladungen, Detonatoren u. a.

Sprengtechnische Anforderungen[1]. Als Zündmittel kommen ganz allgemein nur Sprengstoffe in Frage, die direkt, d. h. durch einfache Entzündung auf mechanischem oder thermischem Wege explodierbar sind (s. S. 23).

Die Zündsätze dienen zur Einleitung der Explosion bei den direkt explodierbaren Sprengstoffen, insbesondere den Schießmitteln. Es ist die Bildung einer möglichst großen Stichflamme beim Abbrennen die Hauptbedingung ihrer Wirksamkeit. Ihre Wirkung muß sehr gleichmäßig sein, da von dieser Gleichmäßigkeit nicht nur die sichere Einleitung der Zündung, sondern auch der Verlauf der Druckentwickelung in der Waffe abhängig ist.

Die Knallsätze[2] wirken dagegen nicht durch ihre Flamme, sondern durch den bei der Detonation plötzlich auftretenden Gasdruck und demnach durch ihre Stoßkraft (Brisanz). Die Bedingung dafür ist, daß das Verhältnis des Gasdrucks zu seiner Entwickelungszeit in der „Initialwelle“[3] des Knallsatzes annähernd so groß ist wie in der Detonationswelle des Sprengstoffs. Nur dann ist die sichere Gewähr für die Einleitung der normalen Detonationswelle gegeben. Die Knallsätze müssen demnach sehr brisant sein und die für eine große Arbeitsleistung nötigen Bedingungen (s. S. 33) erfüllen. Es kommen daher als Knallsätze hauptsächlich einheitliche Sprengstoffe in Frage und (binäre) Gemische nur so weit, als die Einzelbestandteile den Energieinhalt erhöhen, ohne die Detonationsgeschwindigkeit wesentlich zu beeinträchtigen.

Besonders wichtig ist für die Beurteilung der Brauchbarkeit eines für Knallsätze geeigneten Zündmittels der praktisch zulässige Maximalwert der kubischen Dichte. Stoffe mit geringer Dichte oder solche, deren Detonierbarkeit durch Erhöhung der Dichte stark beeinträchtigt

---

[1]) Vgl. auch Brunswig, „Explosivstoffe“, S. 14 ff.

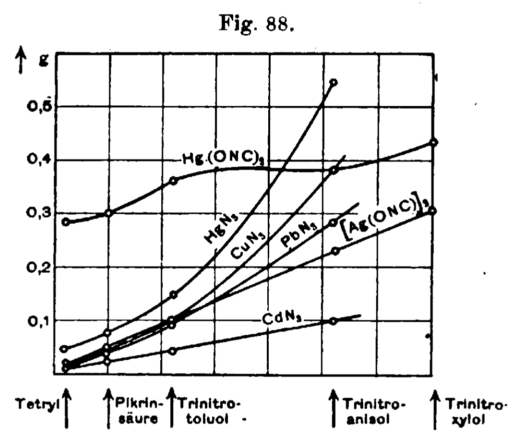
[2]) Vgl. auch Wöhler u. Matter, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 181 ff. (1907); Wöhler, Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 2089 (1911); Die Umschau **16**, 48 (1912); Martin, „Über Azide und Fulminate usw.“, Darmstadt 1913; Förg, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **47**, 331 ff. (1916); Wöhler u. Martin, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 1 ff. (1917).

[3]) Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 156 (1913).

wird, haben sich als Knallsätze nicht bewährt und kommen höchstens als Zusätze zum Knallquecksilber oder als Zündsätze in Betracht. Dem Maximalwert der kubischen Dichte gegenüber treten die anderen für die Brisanz maßgebenden Faktoren (Energie und Detonationsgeschwindigkeit) an Bedeutung zurück, und zwar nicht nur deshalb, weil die Brisanz unmittelbar proportional der Dichte (s. S. 67) und diese außerdem auf die Größe der Detonationsgeschwindigkeit von Einfluß ist, sondern weil die Dichte auch willkürlich durch Zusätze und durch mechanische Bearbeitung des Satzes (mehr oder weniger starkes Zusammenpressen) veränderlich ist. Je mehr sich also der Knallsatz verdichten läßt, ohne an seiner Detonierbarkeit einzubüßen, desto wirksamer ist er.

Bei einem brauchbaren Satz muß ferner die Detonation unter allen Umständen möglichst rasch eingeleitet werden können, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit muß in kürzester Zeit den höchsten Wert erreichen, und es ist ein Sprengstoff um so mehr als Knallsatz geeignet, je geringer seine Menge ist, die bis zur Erreichung der normalen Detonationsgeschwindigkeit verbrennt. Da die Menge, wie Wöhler und Martin[1]) nachgewiesen haben, beim Knallquecksilber größer ist, als bei den wirksameren Aziden, eignet sich jenes weniger gut als eigentliche Einleitungszündung als diese. Erst, wenn die Detonation des Knallquecksilbers durch einen leichter detonierbaren Stoff (z. B. Bleiazid) eingeleitet wird, kommt sein Übergewicht in der Brisanz gegenüber den meisten Aziden zur Geltung.

Fig. 88.



Initiierfähigkeit von Aziden und Fulminaten in graphischer Darstellung.

Trägt man nach dem Vorschlag von Wöhler und Martin die Initialwirkung der Azide und Fulminate auf verschiedene nach ihrer Detonationsempfindlichkeit geordnete Nitroverbindungen in ein Koordinatensystem (Fig. 88) ein, bezeichnet man also mit den Ordinaten die zur Initiierung der Sprengstoffe nötige Menge des Fulminates oder Azides und trägt man auf der Abszisse die Reihenfolge der Nitroverbindungen auf, so erhält man eine Reihe von Kurven, welche die Wirksamkeit der Salze darstellen. Verlängert man die Kurven rückwärts bis

[1]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 19 (1912).

zur Ordinatenachse, so stellt der so erhaltene Wert die Substanzmenge dar, die zu einem idealen Sprengstoff mit unendlich kleiner Auslösbarkeit gehört. Je kleiner diese Menge ist und je flacher im übrigen die Kurve verläuft, desto geeigneter ist das Fulminat oder Azid als Knallsatz.

Es ist daher auch keine zufällige Erscheinung, daß alle bis jetzt als brauchbar erkannten Initialzünder aus Stoffen mit endothermischer Bildungswärme bestehen. Bei diesen Stoffen erfolgt die Einleitung der Detonation viel rascher, als bei denjenigen mit exothermischer Bildungswärme, bei denen ein besonderer Energieaufwand zur Zündung nötig ist[1]).

Allerdings ist der Detonierbarkeit eine Grenze in der nötigen Handhabungssicherheit gesetzt, wenn auch diese wegen der kleinen Menge und der handhabungssicheren äußeren Form (in Metallhüllen), in der die Zündmittel zur Anwendung kommen, wesentlich geringer zu sein braucht als bei den Sprengmitteln.

Auf die Bedeutung der schnellen Detonationseinleitung in den Knallsätzen hat besonders Wöhler[2]) hingewiesen. Viele Sprengstoffe sind nur aus dem Grunde nicht für Knallsätze verwendbar, weil bei ihnen die Detonationseinleitung zu schwer erfolgt. Andere, wie die von Désignolle und Castelhaz[3]) als Detonatoren vorgeschlagenen Metallpikrate, besitzen zwar eine große Einleitungsgeschwindigkeit, sind aber nur in losem Zustande leicht detonierbar und im allgemeinen wenig brisant[4]). Durch einen Kunstgriff ist es aber gelungen, auch Sprengstoffe mit geringer Einleitungsgeschwindigkeit aber großer Brisanz für die Zwecke der Initialzündung nutzbar zu machen, nämlich dadurch, daß man sie als Zwischenmittel zur Übertragung der Detonation vom Knallsatz auf den Sprengstoff einschaltet. Dieses Hilfsmittel, das zuerst von Brown [s. S. 4][5]) zur Zündung der schwer detonierbaren feuchten Schießbaumwolle angewendet wurde und das heute als sogenannte Zünd-, Übertragungs- oder Initialladung (auch „Detonator" und „Multiplikator" genannt) bei militärischen Sprengmitteln in Granaten allgemein im Gebrauch ist, ist dadurch praktisch weiter ausgebildet worden, daß man schon innerhalb der Sprengkapselhülse einen Teil des Knallsatzes durch einen solchen Sprengstoff ersetzt und die Zündung durch eine kleine Auflage des eigentlichen Knallsatzes bewirkt, beide somit räumlich getrennt[6]) oder auch in Mischung miteinander[7]) anwendet. Auf diese

---

[1]) Vgl. Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 207 (1910).

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 2089 (1911); vgl. auch Martin, a. a. O., ferner Stettbacher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 193 ff. (1915), der jedoch einseitig die schnelle Detonationseinleitung für allein maßgebend hält.

[3]) Brit. Pat. 3469 (1867).

[4]) Vgl. Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 8 (1911).

[5]) Vgl. auch Sprengel, Journ. chem. soc. **26**, 806 (1873).

[6]) Nobel, Brit. Pat. 16919 (1887); Franz. Pat. 184129 (1887); Bielefeld, Brit. Pat. 20133 (1900); Wöhler, Brit. Pat. 21065 (1900).

[7]) D. R.-P. Nr. 238942 (1910).

Weise gelingt es, die Initialzündung so zu verstärken, daß auch sehr unempfindliche Sprengstoffe zur Detonation gebracht werden können.

Als Detonatoren wurden zuerst trockene Schießwolle, später besonders Pikrinsäure, Trinitrotoluol, Tetranitromethylanilin, auch Ballistit[1]) in gestopftem und gepreßtem Zustand benutzt. Ihre Wirkung ist nach den Ausführungen auf S. 403 um so größer, je größer die kubische Dichte ist, bei der diese Sprengstoffe angewendet werden können.

Bei der Anwendung der Detonatoren (Sprengkapseln und Zündladungen) spielt die räumliche Anordnung im Sprengstoff keine geringe Rolle. So hat der Verfasser nachgewiesen, daß die Hauptkraft eines Sprengstoffs in der Richtung der fortschreitenden Detonationswelle wirkt (s. S. 65). Man muß also das Zündmittel so anordnen, daß die in ihm erzeugte „Initialwelle“ möglichst ungehindert und in gerader Richtung in den Sprengstoff eintreten kann. Die Zündung muß somit an der der Hauptmasse des Sprengstoffs entgegengesetzten Seite erfolgen[2]). Unter dem Einfluß der Initialwelle zersetzt sich der Sprengstoff unter Umständen mit erhöhter Geschwindigkeit, wodurch ein größerer Effekt erzielt[3]) oder die Anwendung höherer kubischer Dichten ermöglicht[4]) wird. Es beruht darauf das Zündverfahren von Lheure, der eine durch die ganze Länge des Sprengstoffs hindurch geführte Röhre oder eine detonierende Zündschnur zur Zündung verwendet (s. S. 457). Bei einem anderen Verfahren [„Kumulationszündung“][5]) von Brunswig[6]) erfolgt die Zündung von beiden Enden der schleifenartig durch den Sprengstoff hindurchgeführten Detonationszündschnur aus, es soll dann die Zündwirkung durch das Aufeinanderprallen der Detonationswellen in der Mitte der Zündschnur verstärkt werden. Diese letztere Art der Zündung läßt sich allerdings praktisch nur sehr schwer durchführen, sie hat daher auch bisher noch keine technische Anwendung gefunden.

Die verhältnismäßig große Empfindlichkeit des Knallquecksilbers hat wohl mitunter zu vorzeitiger Detonation beim Besetzen der Bohrlöcher Veranlassung gegeben; auch glaubte man gewisse Vorkommnisse, die bei der Anwendung von Sprengkapseln in Geschossen aufgetreten sind, darauf zurückführen zu müssen. So suchte man die Ursache

---

[1]) Vgl. Spaccamela, Rivista art. e gen. (1909) Sept.

[2]) Vgl. auch Dautriche, Mém. poudr. salp. **15**, 203ff. (1909/10).

[3]) Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 136 u. 156 (1913); vgl. auch Barthélemy, VII. intern. Congr. f. angew. Chem., London 1909, Sekt. IIIb, S. 82 (1910).

[4]) Vgl. auch Dautriche, Mém. poudr. salp. **15**, 243 (1909/10).

[5]) Der Ausdruck „Kumulative Detonation“ wurde zuerst von Sprengel für die Zündung unter Verwendung von Zündladungskörpern gebraucht, vgl. „The discovery of picric acid etc.“, London 1903.

[6]) D. R.-P. Nr. 245087 (1910); Amer. Pat. 1042643 (1912); Brit. Pat. 21344 (1912); VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., New York **4**, 19 (1912). Vgl. auch Crotogino, D. R.-P. Nr. 318059 (1917).

der sogenannten Früh- und Rohrdetonierer, sowie die vorzeitigen Detonationen der Geschosse am Ziel in der Entzündung durch den von der Pulverladung beim Schuß oder durch das Auftreffen des Geschosses am Ziel ausgeübten Stoß. Bei der geringen Masse des Knallsatzes ist aber unter Voraussetzung richtiger Zünderkonstruktion eine solche Möglichkeit so gut wie ausgeschlossen. Der auf den Knallsatz durch die Bewegung des Geschosses ausgeübte Druck ist viel kleiner als der Druck, mit dem der Knallsatz in die Kapsel eingepreßt wird. Zur Behebung dieser zum Teil vermeintlichen Übelstände und auch aus wirtschaftlichen Gründen hat man das Knallquecksilber zu ersetzen gesucht, entweder dadurch, daß man weniger empfindliche, in widerstandsfähige Hüllen eingeschlossene Sprengstoffe [1]) oder Stoffe mit hoher Verbrennungs- oder Explosionstemperatur als Zündmittel verwendete. In beiden Fällen sollte ein rasches Anwachsen des Gasdrucks und dadurch ein schneller Übergang in die Detonation bewirkt werden. So hat man im ersten Fall Zündpatronen aus Schwarzpulver [2]), rauchlosem Pulver, Schießwolle, im letzteren besonders das Thermit [3]) und Aluminiumsprengstoffe [4]) als Zündmittel vorgeschlagen und benutzt. Diese Vorschläge haben aber bei ihrer praktischen Ausführung aus den bereits S. 20 f. angegebenen Gründen keinen dauernden Erfolg gehabt. Die Zündung der brisanten Sprengstoffe durch eine Beiladung von Schwarzpulver ist übrigens auch bei Bergwerkssprengmitteln wiederholt in Anwendung gekommen [5]), sie wurde auch zuerst von Nobel (s. S. 13) für diesen Zweck benutzt.

Die Zündmittel für Zündschnüre können einerseits aus flammengebenden Mischungen, wie bei den langsam brennenden und auch den sogenannten Schnellzündschnüren, und andererseits aus detonierenden Sprengstoffen wie bei den „Momentan-“ oder „detonierenden“ Zündschnüren hergestellt sein. Im ersteren Fall wirken sie bei der Anwendung für direkt explodierbare Sprengmittel (Sprengpulver) wie die Zündhütchen; im letzteren Fall wie die Sprengkapseln. Jene sind somit Flammen-, diese Detonationsüberträger (s. S. 403). Die Zündung der Zündschnur selbst wird bei den langsam brennenden Zündschnüren durch Flamme, bei den detonierenden Zündschnüren durch Sprengkapsel eingeleitet.

---

[1]) Vgl. u. a. D. R.-P. Nr. 133723 (1900).

[2]) Nobel, D. R.-P. Nr. 11030 (1880); vgl. auch Dautriche, Mém. poudr. salp. **15**, 192 (1909/10).

[3]) Vgl. auch Maxim, Amer. Pat. 988799 (1911).

[4]) Vgl. Bielefeld, Brit. Pat. 7148 (1901); Führer, Österr. Pat. 11664 (1901); Brit. Pat. 20755 (1901) und 24812 (1902); v. Dahmen, Amer. Pat. 702357 (1902). Für flüssige Luft vgl. Baldus u. Kowastch, D. R.-P. Nr. 292554 (1914).

[5]) Brit. Pat. 6651 (1905); Franz. Pat. 353864 (1905); Dautriche, Mém. poudr. salp. **15**, 192 (1909/10).

Transport. Die Zündmittel müssen sich leicht durch Flamme, Funken, Schlag oder Reibung zünden lassen. Sie müssen somit ziemlich empfindliche Sprengstoffe sein, die in losem Zustand verhältnismäßig wenig handhabungssicher sind. Sie sind daher auch in dieser Form zum Verkehr nicht zugelassen. In ihrer eigentlichen Verwendungsart, d. h. in dünne Metall- oder ähnliche Hüllen eingepreßt, also in kompaktem Zustand, wo sie vor direkter mechanischer Einwirkung geschützt sind, steht jedoch ihre Handhabungssicherheit derjenigen anderer Sprengstoffe nicht nach, und es fallen daher die Bedenken wegen der Transportsicherheit weg.

Allgemeine Zusammensetzung und Beschaffenheit. Aus den sprengtechnischen Anforderungen, die an die verschiedenen Zündmittel gestellt werden, ergibt sich, daß die Zündsätze aus beliebigen Mischungen zusammengesetzt sein können, während, wie schon S. 403 erwähnt wurde, die Knallsätze wegen der Bedingung großer Brisanz aus einheitlichen brisanten Sprengstoffen mit nur geringen Zusätzen bestehen müssen. Außerdem erfordert die leichte Entzündlichkeit und die Bedingung der gleichmäßigen und zuverlässigen Wirkung, die nicht nur für die Zündmittel selbst, sondern auch für die persönliche Sicherheit bei der Sprengstoffanwendung einen besonders wichtigen Umstand bildet, große Lagerbeständigkeit. Es darf bei längerer Lagerung unter den gewöhnlichen klimatischen Verhältnissen eine Veränderung in der chemischen und physikalischen Beschaffenheit nicht eintreten. Es sind also auch hier Stoffe, die aufeinander chemisch einwirken, auszuschließen, insbesondere dürfen in direkter Berührung mit dem Zünd- oder Knallsatz nur neutrale Verbindungen Verwendung finden.

I. Grundstoffe.

Den Bedingungen leichter Entzündlichkeit, hoher Brisanz, genügender Handhabungssicherheit und Lagerbeständigkeit wurde bis vor kurzer Zeit kein Stoff gleichermaßen wie das Knallquecksilber gerecht, und es sind alle Versuche, andere Stoffe [1]) an seine Stelle zu setzen, fehlgeschlagen. Auch andere Salze der Knallsäure [Fulminate][2]) haben sich nicht als brauchbar erwiesen. Von diesen wird neben Knallquecksilber

---

[1]) Vgl. darüber Wöhler u. Matter, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 203 (1907); Stettbacher, ebenda **11**, 1 ff. (1916); Über organische Chlorate und Perchlorate s. S. 350 u. 433 ff.; Über Rhodansalze, insbesondere Rhodanquecksilber als Knallsatz vgl. Bull. soc. d'encour. **12**, 26 (1885) und Hagen, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 265 (1911).

[2]) Über „Fulminate, ihre Darstellung und explosiven Eigenschaften" vgl. Häussermann in „Fehlings Handwörterbuch" **4**, 406 ff. (1886); Wöhler u. Matter, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 203 ff. (1907); Rosenberg, Dissertation, Darmstadt 1913; Chem.-Ztg. **37**, 933 (1913); Martin, „Über Azide und Fulminate usw.", Darmstadt 1913; Wöhler u. Martin, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 1 ff. (1917); Zeitschr. f. angew. Chem. **30**, I, 36 (1917); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **50**, 586 (1917).

nur das Knallsilber [Silberfulminat][1]) in ganz beschränktem Umfang für Lustfeuerwerkskörper gebraucht (s. diese).

Dagegen gewinnt das Bleiazid, das unter den gegebenen Verhältnissen das Knallquecksilber an Wirksamkeit übertrifft, seit einiger Zeit neben diesem an Bedeutung bei der Herstellung der Knallsätze. In den Zündsätzen ist das Knallquecksilber wegen seiner zuverlässigen Wirkung noch unersetzbar. Hier ist das Bleiazid[2]), bei dem die Zusätze nicht in demselben Grade wie beim Knallquecksilber eine abschwächende Wirkung hervorrufen, viel zu brisant[3]).

Weitere als Detonationsüberträger wichtige Grundstoffe sind die höheren aromatischen Nitroverbindungen, Pikrinsäure, Trinitrotoluol und Tetranitromethylanilin, von denen das letztere wegen seiner leichten Darstellbarkeit und großen Brisanz besonders viel verwendet wird (s. S. 275 und 442). Auch andere Nitroverbindungen, wie Trinitromethylanilin, Tetranitroäthylanilin, Trinitrochlorbenzol[4]), Tetranitroanilin[5]), Tetranitroanisol und -phenetol[6]), Bleitrinitroresorcinat (s. S. 282), Dinitrodialkyloxamide und Salpetersäureester, wie Schießwolle[7]), Nitrohydrocellulose sind für dieselben Zwecke versucht und vorgeschlagen worden. Von diesen Stoffen sind aber nur die Celluloseester als Füllmittel für detonierende Zündschnüre (s. S. 456) wirklich benutzt worden.

Als Zündsätze kommen außer den Knallquecksilbersätzen auch andere leicht entzündliche, namentlich Chloratmischungen vor.

Die meisten der erwähnten Grundstoffe sind, soweit sie von Wichtigkeit sind, bereits in den vorhergehenden Abschnitten behandelt worden. Hier soll nur auf das Knallquecksilber und das Bleiazid und ihre Fabrikation, sowie auf einige als Initialzündungen theoretisch in Betracht kommende Stoffe näher eingegangen werden.

1. Knallquecksilber[8]), $Hg(CNO)_2$.

Allgemeines. Mit dem Knallquecksilber haben sich seit seiner Erfindung durch Howard (s. S. 12) eine große Reihe von Chemikern[9]),

---

[1]) Literatur: Häussermann a. a. O., S. 408 (Herstellung und Eigenschaften); Peter, Journ. amer. chem. soc. **38**, 486 (1916) (Lagerbeständigkeit).

[2]) Vgl. z. B. D. R.-P. Nr. 310049 (1918).

[3]) Vgl. Wöhler, Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 2096 (1911).

[4]) Burkard, Amer. Pat. 1049665 u. 1049666 (1913).

[5]) Flürscheim, Brit. Pat. 3907 (1910); Franz. Pat. 425996 (1911).

[6]) D. R.-P. Nr. 288655 u. 289446 (1914).

[7]) Pelouze, Compt. rend. **23**, 902 u. 1020 (1846). Über Gemische von Schießwolle mit Kaliumchlorat vgl. Pelouze, ebenda S. 1020; Abel, Wicks Gew.-Ztg. 1868, Nr. 44, nach v. Meyer, „Die Explosivkörper usw.“, S. 104, Braunschweig 1874; Caldwell, Jahresber. d. Chem. f. 1859, S. 543.

[8]) Vgl. außer der im folgenden angegebenen Literatur: Oddo, Ann. chim. appl. **11**, 168 (1919). Über Technisches: Knoll, „Das Knallquecksilber und ähnliche Sprengstoffe“, Wien u. Leipzig 1908.

[9]) Vgl. über die Literatur: Scholl, „Die Knallsäure“, München 1893.

u. a. Liebig[1]) wiederholt, besonders im Jahre 1824, beschäftigt. Bei diesen Untersuchungen handelte es sich zuerst um die Zusammensetzung, später um die Aufklärung der Konstitution der in vieler Beziehung interessanten Knallsäure. Eine Klärung der letzten Frage haben aber erst die Versuche von Nef[2]) (1894) gebracht, der für diese Säure endgültig die Carbyloxymstruktur (CNOH) feststellte. Diese Annahme ist durch eine Molekulargewichtsbestimmung des Natriumsalzes von Wöhler[3]) bestätigt worden. Dem Knallquecksilber kommt somit die Konstitutionsformel $\begin{matrix} CNO \\ CNO \end{matrix}\!>\!Hg$ zu.

Fabrikation. Die Fabrikation[4]) des Knallquecksilbers nach dem von Chandelon[5]) angegebenen Verfahren und die bei diesem Verfahren benutzte Apparatur ist bei Guttmann („Die Industrie usw.", S. 457) näher beschrieben. Die Anordnung der Retorten und der Kondensationsanlage zeigen Fig. 89 und Fig. 90. Über die bereits von Howard angegebenen Mengenverhältnisse der Rohstoffe ist jedoch zu bemerken, daß man[6]) gewöhnlich 1 Tl. Quecksilber in 8,4 bis 11 Tln. Salpetersäure von 1,38 bis 1,40 spez. Gew. unter ruhigem Stehenlassen (zur Vermeidung eines Verlustes der für die Reaktion nötigen Stickoxyde) auflöst und die Lösung bei mäßiger Temperatur (etwa 20°) zu 6,5 bis 10,6 Tln. 90 bis 96 proz. Alkohols gießt. Man verarbeitet gewöhnlich Mengen von 300 bis 500 g Quecksilber.

---

[1]) Ann. chim. phys. [2] **24**, 294 (1823); vgl. auch Volhard, „Justus v. Liebig", **1**, 205 ff., Leipzig 1909.

[2]) Lieb. Ann. **280**, 291 (1894); vgl. auch Scholl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2816 (1894); **32**, 3492 (1899); **34**, 1441 (1901); Wieland, „Die Knallsäure", Stuttgart 1910.

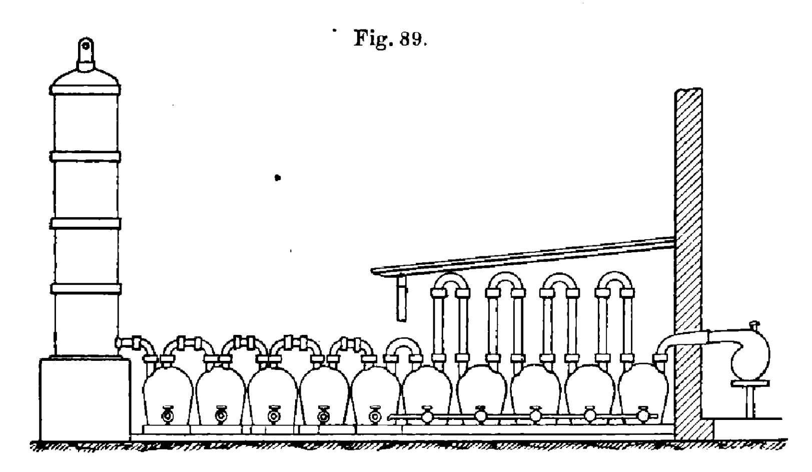
[3]) Vgl. Wöhler u. Theodorowits, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1345, 1351 (1905); vgl. auch ebenda **43**, 754 (1910); Rosenberg, „Die Fulminate usw.", Dissertation, Darmstadt 1913; Chem.-Ztg. **37**, 993 (1913).

[4]) Über Fabrikationsvorschriften und Sicherheitsmaßnahmen vgl. Chevalier, Journ. des connaissances usuelles 1836, nach Dingl. polyt. Journ. **61**, 191 (1836) (frühere Vorschriften in Frankreich, Statistik); Gaultier de Claubry, Ann. d' hyg. publ. 1888, p. 260, nach Dingl. polyt. Journ. **69**, 45 (1838); Heinzerling, „Die Gefahren der chemischen Industrie", **1**, 424, Halle 1887; ferner für Deutschland: „Die Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossensch. der chemischen Industrie", S. 364, Berlin 1916; für Belgien: Erlaß vom 29. Okt. 1894 in Gody, „Matières explosives", p. 800 und Daniel, „Dictionnaire etc.", p. 316; für Italien: Finzi, Suppl. Encycl. chim. di Guareschi, Mailand 1914, p. 31; weiter Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 294 (1916); Josten, Dingl. polyt. Journ. **228**, 518 (1878) und Panther, Schuß und Waffe **2**, 365 (1909) (Fabrikationseinrichtungen).

[5]) Mém. soc. roy. scienc. 1848, nach Dingl. polyt. Journ. **108**, 21 (1848).

[6]) Vgl. auch Ure, Repertory of pat. inventions 1831, p. 381, nach Dingl. polyt. Journ. **39**, 286 (1831); Gaultier de Claubry, a. a. O.; Lieb. Ann. **95**, 284 (1855); Neumann, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1871, S. 256; Beckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 993 (1886); Lobry de Bruyn, ebenda, S. 1370; Solonina, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 41 ff. (1910); Hagen, ebenda **6**, 4 ff. (1911) (Fabrikationseinrichtungen).

Fig. 89.



Retorten- und Kondensationsanlage für Knallquecksilber (Seitenansicht).

Fig. 90.

Retorten- und Kondensationsanlage für Knallquecksilber (Ansicht von oben).

Wöhler[1]) gibt folgende Verhältnisse an:

500 g Quecksilber,
4200 g Salpetersäure (1,40),
5000 ccm warmer Alkohol.

Dazu kommt zur Erzeugung eines rein weißen Produkts ein Zusatz von 15 g Kupferchlorür oder von 5 g Kupfer und 5 ccm konzentrierter Salzsäure.

An anderer Stelle[2]) wird folgendes Verhältnis der Rohstoffe genannt:

500 g Quecksilber,
6000 g Salpetersäure (1,36),
5500 ccm Alkohol (96 proz.), den man in zwei Anteilen zugeben soll.

Nach Solonina (a. a. O.) nimmt man für Knallquecksilber vielfach:

500 g Quecksilber,
4500 g Salpetersäure (1,383),
5000 ccm Alkohol von 92 bis 95 Proz., sowie
5 g Salzsäure (1,115) und
5 g Kupfer

und für das sogenannte „graue“ Produkt:

400 g Quecksilber,
4200 g Salpetersäure (1,383),
4000 ccm Alkohol von 96 Proz.

Die Quecksilberlösung soll 50 bis 56°, der Alkohol 40° warm sein.

In Österreich werden

500 g Quecksilber, die man durch Reis filtriert und mit ganz verdünnter Salpetersäure gewaschen hat,
4500 g Salpetersäure (1,383) und
5000 ccm 96 proz. Alkohol

angewendet. Die Lösung des Quecksilbers in Salpetersäure geschieht bei 25° in $1^1/_2$ Stunden.

Als Retorten verwendet man in Österreich Glaskolben von 70 Liter Inhalt, an anderen Stellen auch gewöhnliche Säureballons[3]) und Tongefäße.

---

[1]) Vgl. Herzog, „Chemische Technologie der organischen Verbindungen“, S. 523, Heidelberg 1912; vgl. auch über dieselbe Vorschrift Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 294 (1916).

[2]) Ost, „Lehrbuch der chemischen Technologie“, S. 211, Leipzig 1918.

[3]) Vgl. Josten, Dingl. polyt. Journ. **228**, 528 (1878).

In den deutschen Staatsfabriken[1]) sind folgende Mengenverhältnisse üblich:

150 g Quecksilber,
1072 ccm (1500 g) Salpetersäure (1,40),
1500 ccm Weingeist von 79,5 Gew.-Proz.

Temperatur der Lösung . . . . . . 40 bis 55°,
„ des Weingeistes . . . . . 20 „ 35°.

Man erhält dann ein „graues“ Produkt. Will man „weißes“ erzeugen, so setzt man dem Alkohol vorher (0,064 Proz.) Salzsäure von 1,185 spez. Gew. zu. Die Lösung des Quecksilbers muß 2 Stunden dauern und 18 bis 22° warm sein. Der Weingeist wird auf 20 bis 25° gehalten. Die Reaktion verläuft zuerst ganz langsam und wird erst nach 2 bis 3 Minuten heftiger. Dabei entweichen unter Aufkochen der Flüssigkeit weiße Dämpfe von Äthylnitrit, Aldehyd, Essigsäure usw.[2]), die abgesaugt und kondensiert werden. Wenn die eigentliche Reaktion, die über Acetaldehyd [aus dem es sich daher auch sehr leicht bildet][3]), Isonitrosoaldehyd, Isonitrosoessigsäure und Methylnitrolsäure hinweg[4]) erfolgt und 10 bis 15 Minuten dauert, beendet ist, beginnen sich rote Dämpfe von Stickoxyden zu entwickeln. In diesem Augenblick unterbricht man die Reaktion durch Zusatz von Weingeist in wechselnden Mengen (nach Wöhler 30, in den deutschen Staatsfabriken 166, in Frankreich 130 ccm auf 100 g Quecksilber), die man in zwei Portionen zugießt. Nach dem Abkühlen, das etwa 1/2 Stunde in Anspruch nimmt, gießt man noch etwa 1/2 bis 1 Liter Wasser nach und bringt den Inhalt der Retorte auf ausgespannte Filtertücher, wo er mit Wasser neutral gewaschen wird.

Nach vom Verfasser[5]) angestellten Versuchen kann der nachträgliche Zusatz von Alkohol zur Unterbrechung der Reaktion füglich entbehrt werden. Man erreicht denselben Zweck, wenn man sofort 1 Liter Wasser hinzufügt, doch kann bei richtig geleiteter Fabrikation auch dieser Zusatz entbehrt werden[6]). Der Zusatz von Wasser an Stelle von Alkohol ist auch später von den preußischen Staatsfabriken eingeführt worden[7]).

---

[1]) Vgl. Langhans, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 345 (1918), dessen Abhandlung auch die Fig. 89 u. 90 entnommen sind.

[2]) Gaultier de Claubry, Écho du monde savant, No. 499, nach Dingl. polyt. Journ. **76**, 220 (1840).

[3]) Wöhler u. Theodorowits, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1345 (1905).

[4]) Wieland, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 418 (1907); **43**, 3362 (1910).

[5]) Kast, Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **13**, 81 (1908); vgl. auch Hagen, a. a. O., S. 5.

[6]) Vgl. auch Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 295 (1916).

[7]) Vgl. Langhans, a. a. O.

In England[1]) nimmt man auf

3 Tle. Quecksilber,
36 „ Salpetersäure (1,34)

und fügt zu der Lösung

17 Tle. 90proz. Alkohol.

Nach Beginn der Reaktion setzt man allmählich weitere

17 Tle. Alkohol

zur Mäßigung der Reaktion zu.

Schließlich war nach Gody[2]) an der École de pyrotechnie in Antwerpen folgendes Verfahren im Gebrauch:

Man nimmt 5 Liter 90proz. Alkohol oder die aus den Kondensationslaugen gewonnene Mischung von 4 Liter Alkohol und 1 Liter Aldehyd und fügt zu dieser Mischung zuerst 3,5 kg 80° warmer Salpetersäure und dann eine Lösung von 450 g Quecksilber in 1 kg Salpetersäure (1,333) hinzu. Die Reaktion ist nach etwa $1^1/_4$ Stunde beendigt.

Statt der Salzsäure zur Herstellung eines „weißen" und, wie man annimmt, reinen Knallquecksilbers setzt man auch andere Stoffe, so das bereits erwähnte Kupferchlorür, ferner Zink, Kupfernitrat u. a. zu. (Vgl. Solonina, Hagen, a. a. O.) Das Zink löst man vorher in der Salpetersäure auf.

Die Ausbeute ist verschieden. Nach Guttmann[3]) beträgt sie 125 kg, nach Wöhler 130 kg, nach Gody 111 kg auf 100 kg Quecksilber. In den deutschen Staatsfabriken rechnet man beim „grauen" Knallquecksilber mit 117 kg, beim „weißen" wegen des Schlämmverlustes mit 100 kg. Die Theorie beträgt 142 kg. Bei Ermittelung der Ausbeute wird das Knallquecksilber feucht gewogen und gleichzeitig in einer kleinen Menge der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt. Nach dem Neutralwaschen, das in mäßig erhellten Räumen vorgenommen wird, läßt man auf Filtertüchern abtropfen.

In den deutschen Staatsfabriken unterwirft man das Knallquecksilber zum Zwecke der Reinigung, und um ein gleichmäßig kristallinisches Produkt zu erhalten, einem Schlämmprozeß, durch den die feinen Teile und Verunreinigungen (Kalomel) entfernt werden. Das Schlämmen wird bei weißem Knallquecksilber etwa 20 mal, beim grauen zweimal vorgenommen. Es bringt naturgemäß einen Verlust an Knallquecksilber mit sich, da außer den Verunreinigungen auch die feinen Kristalle abgeführt werden. Andererseits werden, wie Solonina (a. a. O., S. 68) angibt, die groben Kristalle des „grauen" Produkts mitunter aus Wasser umkristallisiert und dadurch in feinere Kristalle übergeführt. Schließlich gibt Hagen an, daß das Knallquecksilber zur Entfernung von organischen Verbindungen (Äthylnitrat und -nitrit mit Alkohol

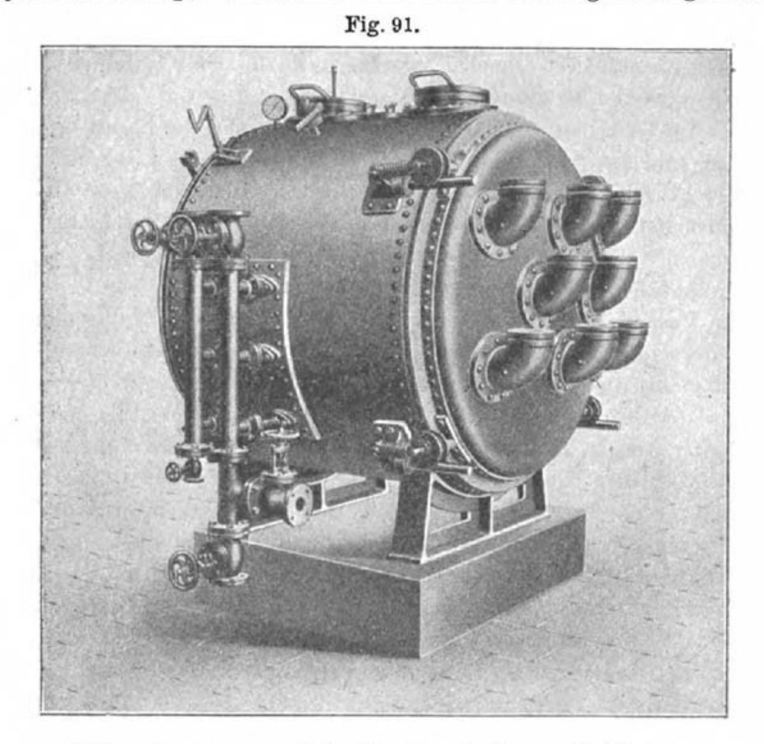
---

[1]) „Treatise on service explosives" London, 1907, p. 116.
[2]) Gody, „Matiéres explosives", p. 275.
[3]) Guttmann, „Die Industrie usw.", S. 458.

vorgewaschen wird. Bei richtig geführtem Fabrikationsprozeß sind aber die letzten beiden Verfahren ebenso überflüssig, wie das gleichfalls von Hagen angegebene Zerreiben in Porzellanschalen zur Erzielung eines feinkristallinischen Pulvers. Zweckmäßig ist es aber, wenn man die in Wasser aufgeschwemmte Masse durch ein Sieb mit 50, auch 100 Maschen pro Quadratzentimer, mitunter auch durch ein Haarsieb von 220 bis 250 Maschen gießt.

Vor der weiteren Verarbeitung prüft man das feuchte Produkt auf Oxydulverbindungen durch Zusammenrühren von 5 g mit 2 g Natrium-

Fig. 91.



Vakuumtrockenapparat für Knallquecksilber und Zündsätze.

bicarbonat. Die Mischung muß dabei unverändert bleiben und darf keine bläuliche oder schwärzliche Farbe annehmen.

Für Sprengzwecke wird das Knallquecksilber in der Regel naß verarbeitet. Man bewahrt es für diesen Zweck in Leinwandtücher eingeschlagen, die man in Wasser untertaucht, oder auch direkt in Steinguttöpfen unter Wasser auf. Soll es getrocknet werden, so muß dies mit großer Vorsicht in kleinen Portionen bei 40° nicht übersteigenden Temperaturen geschehen. In Deutschland verwendet man dazu die Passburgschen Vakuumtrockenschränke[1]) (s. Fig. 91 und S. 189), nachdem

[1]) Über Verwendung der Vakuumtrockenschränke für fertige Zünder vgl. Block, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 205 (1917).

die Vakuumtrocknung bereits in der Mitte der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts im Feuerwerkslaboratorium in Spandau eingeführt worden war.

Die rationelle Entfernung oder Verwertung der Abfallprodukte (Retortensäure, Kondensationslauge, Schlämmrückstände) bereitet einige Schwierigkeiten [1]). Die Retortensäure („Mutterlauge") muß man vor der Entfernung mit Kalk neutralisieren. Man kann sie auch auf Nitrate, z. B. Barytnitrat [2]) verarbeiten.

Die in der Mutterlauge, der Kondensationslauge und in den Schlämmrückständen enthaltenen und in den Tourils als basisches Quecksilbernitrat sich absetzenden Quecksilbersalze kann man als Kalomel oder als Quecksilber wieder gewinnen.

Für die Verarbeitung auf Kalomel versetzt man die Lauge mit roher Salzsäure, und zwar nimmt man auf 50 Liter Lauge 1 Liter Säure und gießt die Flüssigkeit nach dem Absitzen des Niederschlages ab. Die Schlämmrückstände löst man in Salzsäure, wobei man auf 10 kg Rückstand ebensoviel rohe Säure rechnet; dann setzt man eine Lösung von 1 kg Zinnabfällen in 6 kg roher Salzsäure zu.

Zur Verarbeitung auf Quecksilber fällt man mit Kalkmilch, löst den Niederschlag in Salzsäure und scheidet das Quecksilber mit Zink oder auf elektrolytischem Wege ab.

Aus der Mutterlauge fällt man das gelöste Quecksilber mit Kalkmilch, unter Zusatz von etwas Soda, oder mit Schwefelcalcium aus.

Die von den Niederschlägen getrennte Lauge neutralisiert man, soweit dies nicht schon geschehen ist, mit Kalk und kann dann durch Abdestillieren den (aldehyd- und nitrithaltigen) Alkohol wieder gewinnen. Dieser Alkohol wird von neuem zur Herstellung von Knallquecksilber verwendet [3]) (s. oben). Man neutralisiert auch nach dem Verfahren von Gaupillat [4]) die Kondensationslauge direkt mit Kalk und kocht mit Dampf zur Unschädlichmachung der vorhandenen Bestandteile, wobei man gleichfalls den Alkohol wieder gewinnt [5]).

Das mit Kalk (und Soda) unmittelbar hauptsächlich als Quecksilber und Quecksilbercarbonat gefällte Quecksilber gewinnt man durch Abtreiben zurück.

Nach den Untersuchungen des Verfassers [6]) hinterläßt die Retortensäure beim Eindampfen etwa 3 Proz. Rückstand, der 3 bis 6 Proz. Queck-

---

[1]) Vgl. darüber Langhans, a. a. O. u. ebenda **14**, 300 (1919).

[2]) Vgl. Hagen, a. a. O., S. 44.

[3]) Vgl. Écho du monde savant, No. 491, nach Dingl. polyt. Journ. **75**, 78 (1840) (Verfahren von Délion).

[4]) Vgl. Gaultier de Claubry, Écho du monde savant, No. 499, nach Dingl. polyt. Journ. **76**, 220 (1840).

[5]) Über die Brauchbarkeit des Verfahrens vgl. Gaultier de Claubry, a. a. O.; Friederici, Chem.-Ztg. **8**, 504 (1884); Kämmerer, ebenda **16**, 1148 (1892).

[6]) Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **13**, 79 (1908).

silber und 90 bis 96 Proz. Oxalsäure enthält[1]). Allerdings geht beim Eindampfen ein Teil des Rückstandes mit den Wasserdämpfen verloren. Außerdem enthält die Retortensäure, wie sich beim Behandeln mit Kalk, Ausfällen des Oxalats und Eindämpfen der Lösung zeigte, beträchtliche Mengen Glykolsäure[2]), die vermutlich als Zwischenprodukt bei der Oxalsäurebildung auftritt.

Produktion. Das Knallquecksilber wird in verhältnismäßig großen Mengen hergestellt. Nach Will[3]) beträgt die jährlich in Deutschland gefertigte Anzahl Sprengkapseln 40 bis 50 Mill. Stück, was einer Produktion an Knallquecksilber von etwa 40 000 kg und der Hälfte der Monatsproduktion im Kriege (s. S. 435) entsprechen würde. Dabei ist jedenfalls der für militärische Zwecke und der für Zündhütchen verwendete Anteil nicht mitgerechnet. Wöhler[4]) schätzt die Produktion in Deutschland auf 100 000 kg und gibt an, daß in einer Fabrik in England mehr als die doppelte Menge hergestellt wird. Nach Ermittlungen des Verfassers betrug die Knallquecksilberproduktion:

im Jahre	in den deutschen		Insgesamt
	Staatsfabriken kg	Privatfabriken kg	kg
1910	etwa 8 300	96 500	104 800
1912	„ 10 700	113 700	124 400
1914	„ 23 500	85 400	108 900
1916	„ 40 000	195 500	235 500
1917	„ 40 600	317 000	357 600
1918	„ 23 400	155 300	178 700

Von Pelouze[5]) wurde die französische Produktion an Zündhütchen schon im Jahre 1846 auf 1200 Mill. geschätzt. Über die Kriegsproduktion s. S. 435.

Beschaffenheit des Produkts. Die nach dem bei der deutschen Heeresverwaltung angewandten Verfahren erhaltenen Produkte sind vom Verfasser[6]) eingehend auf ihre chemische Reinheit und ihr sprengtechnisches Verhalten untersucht worden. Es wurde bei diesen Untersuchungen folgendes festgestellt:

a) Das ohne Zusatz von Salzsäure hergestellte sogenannte „graue" Knallquecksilber besitzt eine lichtbraune Farbe und besteht aus gut

[1]) Vgl. auch Langhans, a. a. O.
[2]) Cloëz, Jahresber. f. Chemie f. 1852, S. 495.
[3]) Verh. d. Ver. z. Beförderung d. Gewerbefl. 1913, S. 219.
[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 2098 (1911).
[5]) Compt. rend. **23**, 902 (1846).
[6]) Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **13**, 79 (1908).

ausgebildeten, durchsichtigen und klaren Kristallen. Die Kantenwinkel der Kristalle wurden von Ritter [1]) im Militärversuchsamt zu 126° und 53,5° gemessen. Die Kristalle (s. Fig. 92) gehören somit dem monoklinen System an, und es trifft demnach die Angabe nicht zu, daß sie m regulären (Oktaeder-) oder rhombischen System kristallisieren. Das Produkt ist von großer Reinheit, enthält 99,7 bis 99,9 Proz. in Salzsäure lösliches Quecksilbersalz und löst sich in wässerigem Ammoniak unter schwacher Trübung auf. Der in Salzsäure unlösliche Anteil färbt

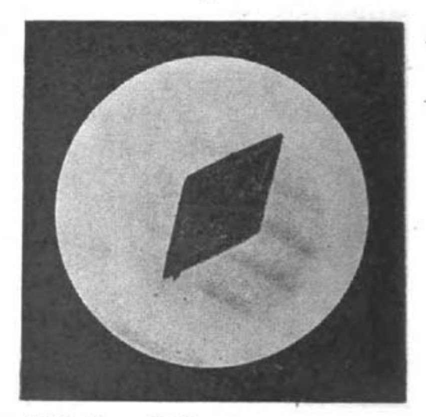


Fig. 92.

a



b



Kristallformen von „grauem“ Knallquecksilber.

sich auf dem Filter mit Ammoniak ganz schwach grau, er besteht vermutlich aus Quecksilberchlorür, herrührend aus Verunreinigungen der Rohstoffe.

b) Das sogenannte „weiße“ Produkt hat ein fast rein weißes, ganz schwach graues Aussehen und besteht nicht aus einzelnen Kristallen, sondern aus in der Längsrichtung ineinander verwachsenen Kristallaggregaten. Die Kristalle (s. Fig. 93) sind infolge dieser Verwachsungen undurchsichtig und reflektieren das Licht sehr stark, so daß sie weiß erscheinen. Das Produkt ist weniger rein als das graue, es enthält 99,3 bis 99,4 Proz. in Salzsäure lösliches Quecksilbersalz und löst sich in wässerigem Ammoniak unter Bildung eines schwarzen Niederschlags auf. Der in Salzsäure unlösliche Anteil (0,6 bis 0,7 Proz.) färbt sich auf dem Filter mit Ammoniak etwas dunkler als der des grauen Produkts.

Die Beobachtung, daß das sogenannte weiße Knallquecksilber unreiner als das „graue“ ist, wurde später auch von Philip [2]) gemacht.

Es unterliegt nach diesen Ergebnissen kaum einem Zweifel, daß die verschiedene Farbe der Produkte in der Hauptsache auf physikalische Erscheinungen, d. h. mehr oder weniger starke Lichtbrechung zurück-

[1]) Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **13**, 94 (1908).

[2]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 158 ff. (1912).

zuführen ist. Die Vermutung, daß die graue Farbe entweder von freiem Quecksilber[1]) oder von organischen Verunreinigungen [2]) herrühre, deckt sich somit ebensowenig wie diejenige, daß das weiße Knallquecksilber durch Fremdstoffe gefärbt ist, mit diesen Ergebnissen.

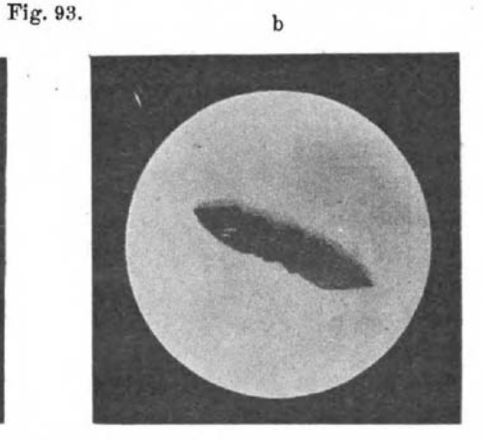
Eine Bestätigung findet die Annahme der verschieden starken Lichtbrechung einerseits darin, daß man durch Zerreiben der „grauen" Kristalle unter Wasser ein annähernd weißes Produkt erhält und andererseits darin, daß die Farbe von der Kristallgröße abhängig ist. Läßt man

Fig. 93.

a



b



Kristallformen von „weißem" Knallquecksilber.

nämlich die Reaktion sehr rasch vor sich gehen, was man durch Anwendung von Aldehyd statt Alkohol bei der Darstellung nach Wöhler[3]) erreichen kann, so erhält man gleichfalls ohne Zusatz von Salzsäure ein sehr fein kristallinisches weißes Produkt.

Die Ursache der Verwachsungen ist auf eine gestörte Kristallisation infolge der Anwesenheit von Verunreinigungen, besonders von fein verteiltem Quecksilberchlorür, im Falle des Kupferzusatzes wahrscheinlich auf einer Korrodierung der Kristalloberflächen, vielleicht auch auf eine durch katalytische Einwirkung beschleunigte Reaktion zurückzuführen. Vermehrt man den Salzsäurezusatz[4]), so wird die Ausbeute beeinträchtigt und der Gehalt an Kalomel, der sich bei der normalen Darstellungsart kaum nachweisen läßt, stark vermehrt. Es tritt dann beim Eingießen der Quecksilbernitratlösung in den Alkohol schon vor Eintreten der eigentlichen Reaktion eine mehr oder weniger starke Trübung der Flüssigkeit durch das gebildete Quecksilberchlorür ein.

[1]) Vgl. Wöhler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1348 (1905).

[2]) Wöhler, in Herzog, „Chemische Technologie usw.", S. 524; Philip, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 160 (1912).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1345 (1905).

[4]) Über den Einfluß des Kupferchlorürs auf die Reinheit vgl. Solonina, a. a. O.

Bei der doppelten Salzsäuremenge (0,12 Proz.) ist bereits 1,4 Proz. Chlorür vorhanden und die Ausbeute um 1,5 bis 2 Proz. vermindert, bei der sechsfachen Menge (0,36 Proz.) sind die betreffenden Werte 5,2 und 7 Proz.; bei der zehnfachen Menge (0,64 Proz.) beträgt die Verunreinigung durch Kalomel 7,6 Proz. Mit dem Salzsäurezusatz vermindert sich auch das Aussehen der Kristalle, sie werden immer mehr seideglänzend, auch bildet sich beim Zusatz von Wasser ein immer stärkerer weißer Schaum. Überhaupt setzt sich das weiße Produkt beim Auswaschen schwerer ab als das graue.

Auch Quecksilberoxalat soll nach verschiedenen Angaben in dem fertigen Knallquecksilber mitunter enthalten sein [1]) (siehe auch S. 417).

Die Bezeichnung „graues" Knallquecksilber für das reine Produkt ist nicht zutreffend, da, wie erwähnt, die Farbe ein lichtes Braun ist. Man erhält allerdings manchmal ein wirklich graues Produkt [2]), doch rührt die Farbe dann von ausgeschiedenem metallischen Quecksilber her. Eine derartige Quecksilberausscheidung, die auf zu weit gehende Reduktion des Quecksilbernitrats, hervorgerufen durch eine zu starke Verdünnung der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser, auf einen geringen Salpetersäuregehalt derselben oder eine zu niedere Reaktionstemperatur zurückzuführen ist, muß unbedingt vermieden werden, da nicht nur die Ausbeute stark vermindert wird, sondern der so verunreinigte Knallsatz auch die Kupferhülsen angreift. Außerdem soll das gebildete Kupferamalgam nach Solonina (a. a. O., S. 68) leicht unter Bildung von Knallkupfer reagieren und somit den Zersetzungsprozeß beschleunigen. Normal hergestelltes Knallquecksilber enthält keine Spur von Quecksilber.

Zur Erzielung eines stets gleichmäßigen kristallinischen Produkts, dessen Kristallgröße auf die Verwertung von Einfluß ist, ist es nötig die Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse streng einzuhalten.

Chemische und physikalische Eigenschaften. Das Knallquecksilber hat nach Berthelot und Vieille [3]) ein spezifisches Gewicht von 4,42. Nach Solonina (a. a. O., S. 69) beträgt dieses bei dem mit Cyankali gereinigten Produkt 4,394. Das kubische Gewicht des losen Pulvers soll 1,22 bis 1,25, nach Bruneau [4]) 1,6 sein.

---

[1]) Vgl. Schischkoff, Lieb. Ann. **97**, 54 (1856); Hagen, a. a. O., S. 29.

[2]) Vgl. Ure, Repertory of pat. inventions 1831, p. 381; Dingl. polyt. Journ. **39**, 287 (1831); Arch. f. Off. d. preuß. Art.- u. Ing.-Korps **7**, 176 (1838); Lobry de Bruyn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1370 (1886); Hoitsema, Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 147 (1896) und über Versuche zur Darstellung Solonina, a. a. O.

[3]) Ann. chim. phys. [5] **21**, 569 (1880); Compt. rend. **90**, 946 (1880); Mém. poudr. salp. **2**, 3 (1884—1889).

[4]) Mém. poudr. salp. **3**, 70 (1890).

Das Knallquecksilber ist in Wasser etwas löslich, und zwar lösen nach Holleman[1])

100 Tle. Wasser von 12° . . . 0,07 g,
100 „ „ „ 49° . . . 0,175 „.

Beim Abkühlen der heißen wässerigen Lösung kristallisiert es mit $^1/_2$ Mol. Wasser mit schwach gelber von Quecksilberoxyd herrührender Farbe aus[2]). Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich stärker, nach Liebig[3]) unter Bildung von Oxyd, ferner nach Kekulé[4]) von fulminursaurem Quecksilber und Kohlendioxyd. Die Zersetzung tritt übrigens schon in geringem Maße während des Trocknens bei höherer Temperatur ein.

Etwas besser löst sich das Knallquecksilber in Alkohol, viel besser dagegen in wässerigem Ammoniak[5]) und in mit Ammoniak gesättigtem Aceton[6]). Eine 30 bis 35° warme, wässerige Ammoniaklösung löst nach Steiner[7]) das Vierfache ihres Gewichtes; bei 60° tritt Zersetzung ein unter Bildung von Harnstoff, Guanidin usw.

Nach Philip (a. a. O., S. 223) kann man es aus der ammoniakalischen Lösung mit Wasser oder besser mit Essigsäure in sehr reinem Zustande wieder abscheiden; dabei ist eine vorausgehende geringe Zersetzung auf die Reinheit des abgeschiedenen Produkts ohne Einfluß.

In Cyankalilösung[8]) löst es sich unter Bildung eines Doppelsalzes; es kann aus dieser Lösung mit Säure — am besten verdünnter Salpetersäure[9]) — wieder abgeschieden werden. Es ist jedoch in diesem Zustande weniger rein als das aus Ammoniaklösung gewonnene Produkt[10]).

Ein gutes Lösungsmittel ist nach Solonina[11]) auch Pyridin. Es lösen sich darin 14,5 Tle. Knallquecksilber unter Erwärmung. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich eine Verbindung von Pyridin und Knallquecksilber in großen Kristallen aus, die beim Trocknen das Pyridin verlieren und zerfallen. Bei längerem Erhitzen mit Pyridin

---

1) Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**, 159 (1896).

2) Schischkoff, Lieb. Ann. **97**, 54 (1856); vgl. auch Hoitsema, Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 147 (1896).

3) Lieb. Ann. **95**, 282 (1855).

4) Ebenda **101**, 209 (1857).

5) Steiner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1177 (1875); Solonina, a. a. O., S. 70.

6) Jones u. Willcox, Chem. news **74**, 283 (1896).

7) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1177 (1875).

8) Steiner, ebenda **9**, 786 (1876); Grigorowitsch, Journ. russ. phys. chem. Ges. 1905, S. 1115; Brownsdon, Chem. news **89**, 303 (1904); Levy u. Kissel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1364 (1899).

9) Solonina, a. a. O., S. 69; vgl. auch dort über die anzuwendenden Konzentrationen.

10) Vgl. Philip, a. a. O., S. 199 ff.

11) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 69 (1910); vgl. auch Philip, ebenda **7**, 222 (1912).

tritt jedoch vollständige Zersetzung unter starker Verfärbung der Lösung ein. Durch Eingießen der Pyridinlösung in Wasser (100 ccm auf 1 g) ist es fällbar und durch Abfiltrieren und Auswaschen mit viel Wasser (200 ccm auf 1 g) rein zu erhalten. Das Pyridin kann man durch Abdestillieren über ungelöschtem Kalk wiedergewinnen (Siedep. 115°).

Auch bei gewöhnlicher Temperatur ist das Knallquecksilber in keiner der genannten Lösungen auf die Dauer beständig[1]). Noch weniger ist dies der Fall in wässeriger Natriumthiosulfat- und in Jodkaliumlösung[2]). Beide Lösungen reagieren alkalisch, welches Verhalten Brownsdon[3]), sowie Philip[4]) zur titrimetrischen Bestimmung des Knallquecksilbers benutzt haben. Beim Eingießen der Thiosulfat- in Sulfocyankalilösung scheidet sich das Knallquecksilber wieder ab[5]).

Beim Kochen mit Wasser in Gegenwart von metallischem Zink und Kupfer scheidet sich unter Bildung von Zink- und Kupferfulminat Quecksilber ab.

Verdünnten Säuren, besonders verdünnter Salpetersäure gegenüber ist das Knallquecksilber verhältnismäßig beständig. Durch konzentrierte rauchende Salpetersäure wird es zersetzt unter Bildung von Stickoxyd, Kohlendioxyd, Essigsäure und Quecksilbernitrat (Howard).

Bei Einwirkung konzentrierter Salzsäure bildet sich die dem Cyanwasserstoff im Geruch ähnliche Knallsäure und nach Carstanjen und Ehrenberg[6]) Hydroxylaminchlorhydrat, Ameisensäure und Quecksilberchlorid. Als Vorstufe des Hydroxylamins bildet sich nach Scholl[7]) Formylchloridoxim.

In Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure explodiert es (Howard).

Durch starke Alkalien wird es gleichfalls leicht zersetzt, ebenso nach Steiner[8]) durch Anilin, das Phenylharnstoff, Diphenylguanidin und metallisches Quecksilber bildet. Mit den Homologen des Anilins tritt erst beim Kochen Zersetzung ein. Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalien und andere lösliche Sulfide geben Quecksilbersulfid; im ersteren Falle entsteht nach Cambi[9]) auch Formothiohydroxamsäure.

---

[1]) Vgl. auch Solonina, a. a. O., sowie Philip, a. a. O., S. 199 u. 223.

[2]) Schischkoff, Lieb. Ann. **97**, 55 (1856).

[3]) Chem. news **89**, 303 (1904).

[4]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 161 (1912).

[5]) Wolf, ebenda **7**, 272 (1912).

[6]) Journ. prakt. Chem. [2] **25**, 232 (1882); **30**, 38 (1884); vgl. auch Steiner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1484, 2419 (1883); Divers u. Kawakita, Journ. chem. soc. **45**, 13, 19 (1884); Beckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 993 (1886).

[7]) Ebenda **27**, 1816 (1894).

[8]) Ebenda **7**, 1244 (1874); **8**, 518 (1875).

[9]) Gazz. chim. ital. **41**, I, 166 (1911); vgl. auch vorher Steiner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1177 (1875); **9**, 779 (1876); vgl. auch Langhans, Zeitschr. f. angew. Chem. **31**, I, 163 (1918).

Beim Übergießen mit Phenylhydrazin färbt sich nach Langhans[1]) das Knallquecksilber erst olivgrün, dann grau, wobei Reduktion zu Quecksilber eintritt, während die darüber stehende Flüssigkeit erst bräunlich, dann rotbraun, nach einigen Stunden beim Verdünnen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure rotviolett gefärbt wird. Die Reaktion soll zum analytischen Nachweis verwendbar sein.

Beim Erhitzen auf höhere Wärmegrade tritt eine mit steigender Temperatur beschleunigte Zersetzung ein. Eine solche macht sich schon bei sehr langem Erhitzen auf 50° bemerklich. Beim Erhitzen auf 90 bis 95° wird die Zersetzung des Knallquecksilbers nach Heß und Dietl[2]) innerhalb von 34 bis 50 Stunden schon an einer verminderten Explodierbarkeit erkennbar, nach 75 bis 100 Stunden geht es in ein braungelbes, schwer verbrennbares Pulver über. Dagegen explodiert es bereits bei längerem Erhitzen auf über 130°. Es kann jedoch auch, wie Hoitsema[3]) festgestellt hat, bei vorsichtigem Erhitzen auf 132° langsam unter Entwickelung von Sauerstoff zersetzt werden. Bei rascherem Erhitzen explodiert es nach Berthelot und Vieille, sowie nach Hess und Dietl bei 187°, nach Wöhler und Matter[4]) bei 190°. Bei langsamem Erhitzen (5° in der Minute) im Reagenzglase nach der üblichen Prüfung verpufft es bei 160 bis 165°[5]), während beim Einwerfen in ein Gefäß mit konstanter Temperatur und 5 Sek. Einwirkungszeit, die Verpuffung nach Wöhler[6]) erst bei 215° eintritt.

Sprengtechnische Eigenschaften[7]). Durch Schlag[8]) und Stoß explodiert das Knallquecksilber mit großer Heftigkeit, und zwar um so leichter, je größer die Kristalle sind. Dagegen scheint, wenigstens in gepreßtem Zustande, die Detonationsübertragung leichter zu erfolgen, wenn die Kristalle klein sind. Die Explosion beim Schlag tritt nicht nur zwischen harten, sondern auch zwischen weichen Metallen, und sogar, wenn auch sehr viel schwieriger, zwischen Holz ein.

Durch Funken und Flamme kommt das Knallquecksilber sehr leicht zur Detonation. Es ist deshalb auch gegen Reibung viel empfindlicher als gegen Stoß; so läßt es sich schon beim Reiben zwischen Holz entzünden.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **31**, 161 (1918).
[2]) Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **18**, 405 (1887).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 147 (1896).
[4]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 204 (1907).
[5]) Brunswig, „Explosivstoffe", S. 28, Leipzig 1909.
[6]) Herzog, „Chemische Technologie usw.", S. 524.
[7]) Vgl. Aubert, Pellissier u. Gay-Lussac, Ann. chim. phys. [2] **42**, 5 (1829); Dingl. polyt. Journ. **36**, 24 (1830); Berthelot u. Vieille, Ann. chim. phys. [5] **21**, 569 (1880); Compt. rend. **90**, 946 (1880); Mém. poudr. salp. **2**, 3 (1884—1889); Berthelot, „Sur la force etc." **2**, 256; ferner Anm. 2, S. 408.
[8]) Über Vergleichswerte mit anderen Stoffen vgl. Wöhler, in Herzog, „Chemische Technologie usw.", S. 512.

Durch Zusatz von Wasser wird die Explosionsfähigkeit und besonders die Detonationsübertragung des feinkristallinischen Produktes stark geschwächt. Es macht sich dies schon bei 5 Proz. Wassergehalt bemerklich, wenigstens findet bei kleinen Mengen eine Übertragung einer durch Stoß eingeleiteten Detonation nicht mehr statt. Unterhalb von 5 Proz. Wassergehalt jedoch ist nach Versuchen von F. H. und P. V. Dupré[1]) die Empfindlichkeit noch nicht so vermindert, daß von einer erhöhten Handhabungssicherheit gesprochen werden kann. Bei einem Gehalt von 10 Proz. Wasser brennt es an freier Luft ohne Detonation ab; bei 30 Proz. Wasser hört die Übertragung ganz auf.

Ebenso bewirken Öle, Fette, Glycerin, Paraffin usw. eine Verminderung der Explodierbarkeit. Von diesem Verhalten hat man in Österreich bei Herstellung der detonierenden Zündschnur Gebrauch gemacht (s. S. 458).

Über die Durchschlagswirkung (Brisanz) auf Bleiplatten im Vergleich zu Blei- und Silberazid vgl. Tab. XII, S. 431.

Anwendung. Außer zur Herstellung von Knall- und Zündsätzen ist das Knallquecksilber auch als Füllung von Infanteriesprenggeschossen (s. auch S. 245 u. 469) und für Lustfeuerwerkssätze benutzt worden.

2. Bleiazid, PbN_6.

Allgemeines über Azide. Die S. 404 erwähnten für einen brauchbaren Knallsatz nötigen Eigenschaften, insbesondere die erforderliche hohe Dichte neben genügender chemischer Haltbarkeit, haben es lange Zeit verhindert, daß ein anderer Sprengstoff an Stelle des Knallquecksilbers oder neben diesem als Knallsatz Verwendung finden konnte. Erst die in jüngster Zeit gesteigerten Ansprüche an die Leistungsfähigkeit des Knallsatzes infolge der starken Nachfrage nach handhabungssicheren Sprengmitteln und an die Lagerbeständigkeit der Kriegssprengstoffe bei erhöhter Temperatur (auf Kriegsschiffen und in tropischem Klima) haben das Bedürfnis nach einem kräftigeren und lagerbeständigeren Knallsatz nahe gelegt. Der ersten Anforderung ist — wenigstens zum Teil — durch Ersatz eines großen Teiles des Knallquecksilbers durch andere brisante Sprengstoffe insofern Rechnung getragen worden, als man mit den aus unempfindlichem Sprengstoff und einer geringen Menge aufgepreßten Knallquecksilbersatzes kombinierten Sprengkapseln (s. S. 405) eine stärkere Wirkung erzielt als mit derselben Gewichtsmenge gewöhnlichen Knallsatzes. Immerhin ist, unter Zugrundelegung desselben Volumens, was für militärische Zwecke in vielen Fällen, z. B. bei Granatzündern von Wichtigkeit ist, der gewöhnliche Knallsatz dem kombinierten überlegen. Durch Anwendung der kombinierten Sprengkapseln wurde nun aber außerdem die Fabri-

[1]) Ann. rep. insp. explos. f. 1916.

kation und die gefährliche Verarbeitung des empfindlichen Knallquecksilbers wesentlich eingeschränkt, was wiederum die Möglichkeit ergab, noch empfindlichere Sprengstoffe als das Knallquecksilber als Initialzündung zu verwenden. So griff man in jüngster Zeit auf die seit 1890 bekannten Salze der von Curtius[1]) entdeckten Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid, N_3H) zurück. Diese Salze[2]) waren bereits vor 20 Jahren in Deutschland und Frankreich auf ihre Sprengstoffnatur geprüft worden, doch hätte man ihr Studium wegen verschiedener Unglücksfälle wieder aufgegeben. Es kommen von ihnen die weniger empfindlichen Alkali- und Erdalkalisalze[3]) wegen ihrer großen Wasserlöslichkeit und wegen der dadurch ermöglichten leichten Umsetzbarkeit mit Schwermetallsalzen unter Bildung der unlöslichen, sehr empfindlichen Schwermetallazide für Sprengstoffzwecke nicht in Betracht und selbst das Ammoniumazid[4]) (N_3NH_4), das nach den Untersuchungen von Berthelot und Vieille[5]) große Vorzüge in sprengtechnischer Hinsicht (niedere Explosionstemperatur, großes Gasvolumen) hat, ist wegen seiner großen Flüchtigkeit und wegen der Giftigkeit seiner Dämpfe nicht verwendbar. Es ist übrigens nach Lenze[6]) in gepreßtem Zustande auf gewöhnliche Weise nicht zur Detonation zu bringen.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3023 (1890); **24**, 3341 (1891); **29**, 759 (1896); Journ. f. prakt. Chem. [2] **43**, 207 (1891); Curtius u. Rissom, ebenda [2] **58**, 264 (1898) (Beständigkeit gegen Säuren und in wässeriger Lösung); vgl. auch Dennis u. Isham, Journ. amer. chem. soc. **29**, 18 u. 216 (1907); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 458 (1907) (physikalische und chemische Eigenschaften); Spiegel in „Fehlings Handwörterb.“ **6**, 1338 (1898); Darapsky, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 41 (1907); Oddo, Ann. chim. appl. **11**, 172 (1919) (Allgemeines); Angeli, Atti r. acad. Linc. Roma [5] **20**, I, 626 (1911); Thiele, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 2522 u. 3336 (1911); Turrentine, Journ. amer. chem. soc. **34**, 385 (1912); Sommer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **48**, 1833 (1915); Sommer u. Pinkas, ebenda **49**, 259 u. 1147 (1916); Browne u. Overman, Journ. amer. chem. soc. **38**, 285 (1916); Zeitschr. f. anorg. Chem. **94**, 217 (1916); Sommer, ebenda **96**, 75 (1917); Oliveri-Mandala, Gazz. chim. ital. **46**, II, 137 (1916) (Konstitution).

2) Über sprengtechnische Eigenschaften im allgemeinen vgl. Martin, „Über Azide und Fulminate usw.“, Darmstadt 1913; Wöhler u. Martin, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 1 ff. (1917); Zeitschr. f. angew. Chem. **30**, I, 33 (1917); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **50**, 586 (1917).

3) Über Darstellung und chemische Eigenschaften vgl. Curtius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3032 (1890); **24**, 3346 (1891); Curtius, Rissom u. Darapsky, Journ. f. prakt. Chem. [2] **58**, 272 ff. (1898); **61**, 408 (1900); Dennis, Benedict u. Browne, Journ. amer. chem. soc. **20**, 225 (1898); **26**, 600 (1904); Zeitschr. f. anorg. Chem. **17**, 18 (1898); **40**, 97 (1904); Martin, „Über Azide usw.“, S. 22 ff. Über Zersetzungstemperaturen vgl. Tiede, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **49**, 1742 (1916).

4) Über chemische Eigenschaften vgl. Curtius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3344 (1891); Curtius u. Rissom, Journ. f. prakt. Chem. [2] **58**, 271 (1898).

5) Ann. chim. phys. [7] **2**, 339 (1894); Bull. soc. chim. [3] **11**, 744 (1894); Mém. poudr. salp. **8**, 7 (1895/96).

6) Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **1**, 5 (1894) und unveröffentlichte Versuche.

Bei den Schwermetallaziden[1]) ist es die große Empfindlichkeit, die ihre Verwendung als Sprengmittel ausschließt. Die Empfindlichkeit ist bei einigen dieser Salze (Mercuri- und Cupriazid, weniger Silber- und Bleiazid), namentlich in gut kristallisiertem Zustande, in dem sie sich aus Lösungen abscheiden, so groß, daß sie mitunter bei der geringsten Berührung, ja ohne sichtbare äußere Veranlassung, von selbst detonieren[2]). Von diesen Salzen haben Berthelot und Vieille (a. a. O.) das Mercuriazid (N_6Hg) und das Mercuroazid [„Stickstoffkalomel", N_3Hg][3]) auf ihre sprengtechnischen Eigenschaften geprüft. Das erstere ist deshalb besonders interessant, weil es dieselben physikalischen Eigenschaften (Molekulargewicht, Dichte, Wärmeentwickelung, Gasvolumen) besitzt wie das Knallquecksilber[4]). Es ist aber eines der empfindlichsten und gefährlichsten Salze.

Auf ihre Geeignetheit für Knallsätze wurden das Mercuroazid und andere Schwermetallsalze des Stickstoffwasserstoffs (Silber-, Blei-, Cupri-, Thalloazid) zuerst im Jahre 1892 auf Anregung von Will durch Lenze (a. a. O.) geprüft. Es wurden bei diesen Untersuchungen besonders das Blei-[5]) und Silbersalz[6]) als brauchbar und sogar, wenn sie sich in gut kristallisiertem Zustande befanden, als weit sprengkräftiger als das Knallquecksilber erkannt.

Unabhängig von diesen Untersuchungen, die nicht veröffentlicht wurden, sind später Wöhler und Matter[7]) hinsichtlich des Silberazids zu denselben Ergebnissen gelangt. Wöhler hat dann auch das Silberazid[8]) und Mercuroazid[9]) als Ersatz des Knallquecksilbers vorgeschlagen, doch haben sich diese Salze wegen ihres hohen Preises nicht

---

[1]) Über chemische Eigenschaften vgl. besonders Curtius, Rissom u. Darapsky, a. a. O.; Dennis u. Isham, Journ. amer. chem. soc. **29**, 18 (1907); Wöhler, Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 2095 (1911). Über thermische Zersetzlichkeit vgl. Hitch, Journ. amer. chem. soc. **40**, 1195 (1918).

[2]) Vgl. Curtius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3344 (1891); Will u. Lenze, a. a. O.; Chenel, Mém. poudr. salp. **8**, 24 (1895/96); Curtius u. Rissom, Journ. f. prakt. Chem. [2] **58**, 268, 295 (1898); Wöhler, Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 2094 ff. (1911); Wöhler u. Krupko, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 2055 (1913).

[3]) Über chemische Eigenschaften vgl. Curtius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3032 (1890); **24**, 3345 (1891).

[4]) Vgl. auch Wöhler, Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 2094 (1911).

[5]) Über chemische Eigenschaften vgl. Curtius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3345 (1891); Curtius u. Rissom, Journ. f. prakt. Chem. [2] **58**, 261 (1898).

[6]) Über chemische Eigenschaften vgl. Curtius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3032 (1890); **24**, 3344 (1891); Dennis, Browne u. Isham, Journ. amer. chem. soc. **26**, 602 (1904); **29**, 22 (1907).

[7]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 267 (1907).

[8]) Vgl. auch Stettbacher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 36 (1916).

[9]) D. R.-P. Nr. 196 824 (1907).

eingeführt. Mehr Erfolg hatte dagegen das billigere, von Hyronimus[1]) später wirklich empfohlene Bleiazid.

Das Bleiazid soll nicht nur in reinem Zustande, sondern auch in Mischung mit Knallquecksilber zur Beschleunigung der Detonationseinleitung[2]) verwendet werden können. Das Urteil über seine praktische Brauchbarkeit ist noch nicht abgeschlossen. Wöhler[3]) zieht aus später auch von ihm mit dem Bleiazid angestellten Untersuchungen den Schluß, daß dieses Salz nicht nur größere Initiierfähigkeit besitzt als das Knallquecksilber, sondern daß es auch Wärme- und Feuchtigkeitseinflüssen gegenüber beträchtlich lagerbeständiger ist als dieses. Danach würde das Bleiazid nicht nur die Anforderung eines sprengkräftigeren, sondern auch diejenige eines lagerbeständigeren Knallsatzes erfüllen. Es muß jedoch abgewartet werden, ob diese Ansicht beim praktischen Gebrauch bestätigt wird[4]).

Versuche in Bergwerken wurden bereits einige Jahre vor dem Weltkrieg angestellt. Bei diesen Versuchen sind mehrere Unglücksfälle vorgekommen, die auf die Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure durch Kohlendioxyd in Gegenwart von Feuchtigkeit und auf die Bildung von Cuproazid an der Kapselwandung zurückgeführt wurden (s. S. 430). Später hat die Schweiz das Bleiazid für militärische Zwecke eingeführt. Im Weltkrieg sind die Vereinigten Staaten und in beschränktem Umfang auch Deutschland aus Mangel an Quecksilber dazu übergegangen.

Darstellung der Azide. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Bleiazids, wie überhaupt der Schwermetallazide, dient das ganz ungefährliche Natriumazid, und zwar geht man, da die Handhabung der freien Stickstoffwasserstoffsäure wegen ihrer Flüchtigkeit, ihrer Giftigkeit[5]) und leichten Explodierbarkeit auch in sehr verdünnter Lösung sehr gefährlich ist, zweckmäßig nicht von der freien Säure[6]) aus, sondern man stellt das Salz unmittelbar her. Für seine Darstellung

---

[1]) Franz. Pat. 384 792 (1907); D. R.-P. Nr. 224 669 (1908); Brit. Pat. 1819 (1908); Amer. Pat. 908 674 (1908); Wöhler, Amer. Pat. 904 289 (1908).

[2]) D. R.-P. Nr. 238 942 (1910).

[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 2095 (1911).

[4]) Vgl. auch Neitzel, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 211 (1913); Zahn, Zeitschr. f. angew. Chem. **27**, I, 267 (1914).

[5]) Vgl. Loew, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2947 (1891); Schattenfroh, Arch. f. Hyg. **27**, 231 (1897).

[6]) Vgl. Curtius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1263 (1893) (aus Hydrazinhydrat und Stickoxyden); Dennstedt u. Göhlich, Chem.-Ztg. **21**, 876 (1897) (aus Hydrazinbisulfat, Kaliumnitrat und Schwefelsäure); Sabanejeff u. Dengin, Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 29 (1899) (aus Hydrazinsulfat und Salpetersäure); Tanatar, ebenda **32**, 1399 (1899) u. **35**, 181 (1902) (aus Hydrazin und Chlorstickstoff oder Oxydation einer Hydrazin-Hydroxylaminlösung); vgl. auch Browne, Journ. amer. chem. soc. **27**, 551 (1905); **29**, 1305 (1907); **30**, 53 (1908); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1825 (1905); Browne u. Overman, Zeitschr. f. anorg. Chem. **94**, 217 (1916); Journ. amer. chem. soc. **38**, 285 (1916).

gibt es verschiedene Methoden [1], die jedoch teils zu geringe Ausbeute geben, teils zu umständlich oder zu teuer sind, um technisch brauchbar zu sein. Eine verhältnismäßig einfache technische Methode ist die von Wislicenus [2] angegebene Darstellungsweise, deren Bedingungen von Dennis und Browne [3] ausgearbeitet wurden. Man erhitzt Natriumamid in einer Atmosphäre von Stickoxydul bei 190°, nach anderen [4] bei 150°. Das Natriumamid [5] erhält man seinerseits durch Überleiten von Ammoniak über geschmolzenes Natrium bei 250° [6].

Hyronimus [7], der diese Methode für die Darstellung des Bleiazids empfiehlt, gibt an, daß man das geschmolzene Natriumamid zweckmäßig vor der Reaktion mit dem Stickoxydul durch indifferente poröse Körper aufsaugen läßt.

Weiter erhält man nach Thiele [8] sehr gute Ausbeuten an Natriumazid durch Einwirkung von Äthylnitrit bei Gegenwart von Alkali und Hydrazin. So erhält man annähernd quantitative Ausbeute, wenn man 5 g Hydrazinhydrat mit 37,5 ccm vierfach normalem Natriummethylat ($1^1/_2$ Mol.), 12,6 ccm Äthylnitrit ($1^1/_2$ Mol.) und 50 ccm absolutem Äther erst in Eis, dann bei Zimmertemperatur stehen läßt. Das nach 24 Stunden ausgeschiedene Natriumazid wird zuerst mit einem Gemisch von Holzgeist und Äther, dann mit reinem Äther ausgewaschen. Das rohe Salz enthält noch etwas Alkali und ganz geringe Mengen reduzierender Substanz.

Auf derselben Reaktion beruht das von Stollé [9] angegebene Darstellungsverfahren, nach dem Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit und Natriumäthylat am Rückflußkühler gekocht, oder Hydrazinsulfat mit entsprechender Menge wässrigem Natronhydrat

---

[1] Vgl. Curtius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3341 (1891) (aus Benzoylazoimid und Natrium oder Diazohippuramid und Ammoniak über das Stickstoffammonium); vgl. auch Chenel, Mém. poudr. salp. **8**, 18 (1895/96). Ferner Nölting, Grandmougin u. Michel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2546 (1891); **25**, 3328 (1892) (aus aromatischen o- und p-Brom- oder Nitrodiazoimiden); Thiele, D. R.-P. Nr. 66 806 (1891); Lieb. Ann. **270**, 53 (1892) (aus Diazoguanidinnitrat und Natronlauge).

[2] D. R.-P. Nr. 66 813 (1892); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2084 (1892); vgl. auch Chenel, a. a. O., S. 17; Szarvasy, Journ. chem. soc. **77**, 603 (1900).

[3] Journ. amer. chem. soc. **26**, 587 (1904); Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 82 (1904).

[4] Seyfferth, in Ost, „Chemische Technologie", S. 212, Braunschweig 1918.

[5] Über Darstellung und Eigenschaften (Smp.) vgl. auch Wöhler, Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 261 (1918).

[6] Über eine Darstellung aus Amiden, Cyaniden vgl. Ashcroft, Amer. Pat. 1 197 329 (1916).

[7] Zusatz 8772 (1908) zum Franz. Pat. 384 792 (1907); vgl. auch D. R.-P. Nr. 224 669 (1908).

[8] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 2681 (1908); vgl. auch Anm. 6, S. 427.

[9] D. R.-P. Nr. 205 683 (1908)

versetzt und mit Alkohol und Amylnitrit geschüttelt wird. Der Reaktion liegt die Gleichung

$$H_2N - NH_2 + HNO_2 = N_3H + 2\,H_2O$$

zugrunde.

Schließlich wendet nach einem neueren Verfahren Staudinger[1]) an Stelle von Amylnitrit bei derselben Reaktion Diphenylnitrosamin an.

Die Methode von Stollé ist die einzige, nach der bisher das Natriumazid fabrikmäßig hergestellt wurde. Das erforderliche Hydrazin wird nach der Methode von Raschig (s. S. 343) erhalten.

Das Natriumazid[2]) kann aus Wasser umkristallisiert oder aus der wässerigen Lösung mit Alkohol, in dem es ebenso wie in Äther unlöslich ist, ausgefällt werden. Es zeigt schwach alkalische Reaktion. Gegen mechanische Einwirkungen ist es sehr unempfindlich. Beim Erhitzen über freier Flamme explodiert es mit schwachem Knall. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es, wie alle Azide, unter Abspaltung von freier Stickstoffwasserstoffsäure zerlegt.

Das Bleiazid[3]) wird aus der Lösung des Natriumsalzes durch Bleiacetatlösung, die man in dünnem Strahl bei 10 bis 15° in einer drehbaren Trommel aus Nickelblech zufließen läßt, als weißes Pulver ausgeschieden. Im Überschuß des Fällungsmittels ist der Niederschlag löslich; man muß also einen solchen vermeiden. In der Technik werden auf diese Weise gleichzeitig bis zu $4^1/_2$ kg Bleiazid hergestellt. Der auf ein Koliertuch gespülte Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen. Das fertige Produkt wird wie Knallquecksilber unter Wasser aufbewahrt und hält sich jahrelang unverändert (Curtius und Rissom).

Eigenschaften des Bleiazids. Das spezifische Gewicht des Bleiazids beträgt nach Wöhler und Krupko[4]) 4,7969 $\left(\frac{16,5^0}{16,5^0}\right)$.

In Wasser ist das Salz fast unlöslich. Nach Solonina[5]) lösen

100 ccm	Wasser	von 18°	0,023 g,
		„ 70°	0,090 „
100 „	vierfach Normal-Natriumnitratlösung	„ 18°	0,125 „
		„ 80°	0,487 „
100 „	„ Normal-Natriumacetatlösung	„ 18°	1,542 „
		„ 80°	2,020 „.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 273 667 (1913).

[2]) Vgl. Curtius, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3341 (1891). Über Giftwirkung vgl. Loew, ebenda **24**, 2947 (1891).

[3]) Vgl. auch Stettbacher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 35 (1916); Matter, D. R.-P. Nr. 310 090 (1917).

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 2056 (1913).

[5]) Vgl. Wöhler u. Krupko, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 2056 (1913).

Beim Erkalten der heißen Lösungen scheidet sich das Salz in zentimeterlangen, farblosen, bleichloridähnlichen Nadeln ab, die schon bei gelindem Erwärmen äußerst heftig detonieren.

In warmer Essigsäure löst es sich unter Zersetzung. In konzentriertem wässerigen Ammoniak ist es unlöslich.

Das Umkristallisieren des Bleiazids, das aus den oben genannten Salzlösungen, oder besser aus Wasser mit geringem Ammoniumacetatzusatz vorgenommen werden kann, ist eine nicht ungefährliche Operation, da das Salz, wie die Versuche von Lenze (s. S. 426) gezeigt haben, beim Auskristallisieren von selbst detonieren kann [1]. Man verwendet daher das Bleiazid nicht in umkristallisiertem Zustande (s. oben S. 426), sondern nur in Form des weniger wirksamen gefällten Produktes.

Im Licht färbt sich das Bleiazid nach Lenze [2] in kurzer Zeit gelb, ohne daß dabei eine Verminderung der Sprengwirkung nachweisbar wird, da die zuerst gebildete gefärbte Schicht das Innere der Kristalle vor weiterer Einwirkung des Lichtes schützt (s. S. 269). Die Zersetzung ist aber nach Wöhler und Krupko [3] sehr weitgehend, wenn man die zersetzte Schicht ständig während der Belichtung durch Schütteln entfernt. Die Empfindlichkeit des trockenen Salzes wird jedoch trotz der fortschreitenden Zersetzung nicht geringer, nach Förg [4] nimmt sie sogar zu. Dagegen werden an der Luft oder unter Wasser die explosiven Eigenschaften verändert, es findet Oxydation des Bleis unter Bildung von freiem Stickstoffwasserstoff, Stickstoff und Ammoniak statt. Die Zersetzung wird durch Anwesenheit von Kohlendioxyd sehr begünstigt (s. S. 427). Bei längerem Erhitzen auf 50° verhält sich nach Förg das Bleiazid wie Knallquecksilber, d. h. es tritt eine geringe Verminderung der Wirkung ein. Im Dunkeln auf 115° erwärmt, bleibt es in trockenem Zustande in 24 Stunden nach Wöhler unverändert, dagegen tritt bei 170° in derselben Zeit bereits ein merklicher Gewichtsverlust ein. Über 200° tritt eine Zersetzung schon nach kurzer Zeit ein, dabei geht die Explodierbarkeit vollständig verloren (Will und Lenze).

Hitch [5] gelang es, das Salz durch vorsichtiges Erhitzen auf 245 bis 250° vollständig zu zersetzen.

Die Verpuffungstemperatur liegt nach Wöhler bei 345°, nach Martin bei 327° [6], nach Hitch bei 360°.

---

[1]) Vgl. auch Wöhler u. Krupko, a. a. O.

[2]) Vgl. auch Curtius u. Rissom, a. a. O.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 2097 (1911); Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 2052 (1913).

[4]) Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **47**, 518 ff. (1916).

[5]) Journ. amer. chem. soc. **40**, 1195 (1918).

[6]) Herzog, „Chemische Technologie usw.", S. 511. Über Vergleich mit anderen Aziden und Fulminaten vgl. Martin, a. a. O.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Bleiazid, wie bereits Curtius festgestellt hat, unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure.

Gegen Stoß und Schlag ist das Bleiazid nach Lenze etwas, nach Wöhler[1]) wesentlich unempfindlicher, nach Vermischen mit Quarzpulver wie Förg (a. a. O., S. 350) gefunden hat, wesentlich empfindlicher als Knallquecksilber. Das letztere Ergebnis würde für eine große Reibungsempfindlichkeit sprechen, die auch praktisch öfters beobachtet wurde, trotzdem sie, wie Lenze angibt, beim Reiben im Porzellanmörser und zwischen Holz nicht zum Ausdruck kommt.

Durch Zusatz von Wasser wird die Detonierbarkeit nicht in gleicher Weise wie beim Knallquecksilber beeinflußt. Nach Wöhler und Krupko[2]) ist feuchtes Bleiazid mit 30 Proz. Wasser ebenso empfindlich wie das trockene. Auch tritt durch stärkstes Zusammenpressen keine merkliche Verminderung der Detonationsfähigkeit ein. Während beim Knallquecksilber eine solche Verminderung schon bei 600 kg/qcm wahrnehmbar wird, soll nach Wöhler[3]) das Bleiazid noch bei Anwendung

Tabelle XII. Wirkung von Knallquecksilber und Knallsatz im Vergleich zu Aziden und Dinitrodiazophenol auf Bleiplatten von 6 mm Dicke.

	Knallquecksilber				Knallsatz (13 Proz. Kaliumchlorat)
	weiß		grau		
Anzahl der Pillen	4	$5^1/_2$	4	$5^1/_2$	4
Gewicht der Pillen . . g	1,14	1,45	1,12	1,5	1,1–1,2
Preßdruck (s. S. 438) kg/qcm	560 + 175	560 + 175	560 + 175	560 + 175	640 + 210
Durchschlagsöffnung qmm	67,0	74,5	63,5	86,5	78,5

	Bleiazid		Silberazid		Dinitrodiazophenol
	gefällt	umkristallisiert	gefällt	umkristallisiert	
Anzahl der Pillen	4	4	4	4	5
Gewicht der Pillen . . g	1,2–1,3	1,3	1,2–1,3	1,5	0,85
Preßdruck (s. S. 439) kg/qcm	640 + 210	640 + 210	640 + 210	640 + 210	320 + 88 + 4
Durchschlagsöffnung qmm	30,5	86,5	16,0	122,0	33

[1]) Herzog, „Chemische Technologie usw.“, S. 511. Über Vergleich mit anderen Aziden und Fulminaten vgl. Martin, a. a. O.

[2]) A. a. O., S. 2052; vgl. auch Förg, a. a. O., S. 514.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 2098 (1911).

eines Preßdruckes von 2000 kg/qcm zündbar sein. Dieser Umstand macht das Salz zwar wirkungsvoller, aber zweifellos auch gefährlicher bei der praktischen Handhabung.

Ein besonderer Nachteil des Bleiazids besteht darin, daß es durch Stichflamme wesentlich schwerer entzündbar ist als Knallquecksilber. Man hat daher zur Verbesserung der Zündfähigkeit Übertragungssätze [1]) angewendet, die der Bleiazidpille in der Sprengkapsel vorgelagert werden. Diese Auflagen verhindern gleichzeitig die S. 427 und 430 erwähnte Einwirkung des feuchten Kohlendioxyds auf das Bleiazid, sie haben aber bei Geschoßzündern den Nachteil, daß sie eine Verzögerung der Zündung hervorrufen.

Über die Brisanz und damit die Zündungs(Initiier-)fähigkeit des Bleiazids im Vergleich zum Knallquecksilber, Knallsatz und Silberazid gibt die Tabelle XII, in der die Versuche von Lenze zusammengestellt sind, Aufschluß. Außerdem wurde festgestellt, daß die Detonationswirkung des Bleiazids gegenüber Pikrinsäure und Trinitrotoluol der des Knallquecksilbers nicht nachsteht [2]).

3. Andere leicht explosible Verbindungen.

Von den weiteren als Grundstoffe für Knall- und Zündsätze vorgeschlagenen und versuchten Stoffen (außer Fulminaten und Aziden), wie Nitromannit und Nitropentaerytherit (siehe S. 175), Acetylensilber, Diazoverbindungen, Schwefelstickstoff, Nitromethanquecksilber, Chlorato- und Perchloratotrimerkuraldehyd, Flüssigluft-Gemische (siehe S. 401), Bleitrinitroresorcinat (siehe S. 282), eignen sich nur wenige nach ihren sprengtechnischen Eigenschaften für diese Zwecke; praktisch ist davon keiner wirklich verwendet worden.

Von den genannten Stoffen sollen die nachstehenden, soweit dies nicht schon an anderer Stelle geschehen ist, kurz beschrieben werden.

Acetylensilber. Von den Metallverbindungen des Acetylens [3]) mit Metallen soll nach Stettbacher [4]) das Silberacetylenid, Ag_2C_2, als Knallsatz geeignet sein [5]). Es soll in der Wirksamkeit zwischen Silberazid und Knallquecksilber stehen. Es kann durch Einleiten von Acetylen in ammoniakalische oder neutrale oder schwach salpetersaure Silbernitrat-

---

[1]) Vgl. Friedrich, D. R.-P. Nr. 308 539 (1918).

[2]) Vgl. auch über die Zündwirkung der Azide im Vergleich zu den Fulminaten Kibler, VIII. intern. Congr. f. angew. Chem., New York 1912, **25**, 235 (1912); Martin, „Über Azide usw.“, S. 40.

[3]) Über Thermochemie der Metallverbindungen vgl. Berthelot und Delépin, Ann. chim. phys. [7] **19**, 5 (1899); Moreu und André, ebenda [9] **1**, 113 (1914).

[4]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 1 ff. (1916).

[5]) Vgl. auch Venier u. Ullrich, D. R.-P. Nr. 222 308 (1909).

lösung als weißer, im Lichte rotviolett werdender Niederschlag gewonnen werden, doch scheint nur das aus neutraler und besonders das aus schwach sauerer Lösung[1]) gewonnene Produkt einigermaßen wärmebeständig zu sein. Die Produkte sind je nach der Darstellung sehr verschieden rein und enthalten mehr oder weniger große Mengen von Silberoxyd und -nitrat. Sie detonieren beim Erhitzen auf etwa 200°. Nur die daraus bei der Detonation sich ergebende Gasentwickelung befähigt es nach Versuchen von Eggert und Schimank[2]) zur Initialwirkung (s. S. 17). Der hohe Preis des Silbers steht im übrigen der praktischen Einführung im Wege.

Diazoverbindungen. Von den Diazoverbindungen sind besonders das Diazobenzolnitrat, das Dinitrodiazophenol und die Diazobenzolperchlorate untersucht worden. Auch über das Diazoguanidinnitrat[3]) und die Abkömmlinge des nitrierten Diphenylamins[4]) finden sich Angaben in der Literatur vor.

Das Diazobenzolnitrat, $C_6H_5.N:N.NO_3$, ist zuerst von Berthelot und Vieille[5]) auf seine sprengtechnischen Eigenschaften untersucht worden. Später haben Wöhler und Matter[6]) das Salz als Knallsatz geprüft. Sie fanden, daß es für diesen Zweck unbrauchbar ist. Die Ursache dieser negativen Versuchsergebnisse sucht Wöhler[7]) in der geringen Auslösungsgeschwindigkeit, die das Salz höchstens als Beiladung geeignet machen.

Man stellt das Diazobenzolnitrat durch Einwirkung salpetriger Säure auf Anilinnitrat dar. Das Salz detoniert bereits beim Erhitzen auf 90°, und ist demnach viel zu wenig widerstandsfähig gegen Wärme.

Bessere Ergebnisse bezüglich der Initiierfähigkeit für Sprengstoffe erzielte Lenze (s. S. 426) mit dem Dinitrodiazophenol[8]), $C_6H(NO_2)_2.N:N.OH$, dem Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf Pikraminsäure. Er fand, daß dieser Stoff dem Knallquecksilber an Wirkung nicht nachsteht, daß es aber wesentlich empfindlicher als dieses ist (siehe S. 431, Tabelle XII).

Von den Perchloraten der Diazoverbindungen sind das Diazobenzolperchlorat, das Nitrodiazobenzolperchlorat und das m-Bisdiazobenzolperchlorat von Hofmann und Arnoldi[9]) dargestellt worden. Von diesen Salzen, die von Ritter v. Herz[10]) als Zündmittel empfohlen worden

---

[1]) Franz. Pat. 321 285 (1902).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **51**, 454 (1918); vgl. auch Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 150 (1918).

[3]) Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **3**, 13 (1896).

[4]) Steppes, D. R.-P. Nr. 291 156 (1915).

[5]) Mém. poudr. salp. **1**, 99 (1882/83).

[6]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 203 (1907).

[7]) Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 2094 u. 2095 (1911).

[8]) Über die Konstitution der Diazophenole vgl. Klemenc, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **47**, 1407 (1914). Vgl. auch Brit. Pat. 125 600 (1916).

[9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3147 (1906).

[10]) D. R.-P. Nr. 258 679 (1911).

sind, ist nur das Nitrodiazobenzolchlorat, $C_6H_4(NO_2).N:N.ClO_4$, einigermaßen beständig. Es soll sich nach Stettbacher[1]) zur Herstellung von Knallerbsen eignen, da es in der Brisanz, nicht aber in der Auslösungsgeschwindigkeit dem Silberfulminat gleicht.

Hexamethylentriperoxyddiamin. Denselben Nachteil besitzt das Hexamethylentriperoxyddiamin, $N(CH_2.O.O.CH_2)_3N$, das von v. Girsewald[2]) dargestellt wurde, da es sich, wie auch die meisten Diazoverbindungen, in feuchter Luft zersetzt.

Auch das von Jaques und Wells[3]) vorgeschlagene Benzoxylperoxyd gehört in diese Klasse von Sprengstoffen.

Schwefelstickstoff. Mehr geeignet für Zündmittel erscheint der Schwefelstickstoff, N_4S_4, vermöge seiner verhältnismäßig hohen Dichte (spez. Gew. 2,22), doch besitzt er nach Wöhler[4]) denselben Nachteil der geringen Auslösungsgeschwindigkeit wie das Diazobenzolnitrat. Er ist außerdem hygroskopisch und in feuchtem Zustand chemisch unbeständig und auch verhältnismäßig leicht (bei 110°) flüchtig[5]).

Der Schwefelstickstoff, wird nach Gregory[6]) und Subeiran[7]) durch Einwirkung von Ammoniak auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Schwefeldichlorid in Form goldgelber rhombischer Kristalle[8]) gewonnen, die in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl wenig löslich sind.

Nach der sprengtechnischen Seite ist der Schwefelstickstoff von Berthelot und Vieille[9]) untersucht worden. Nach diesen Untersuchungen verpufft er beim allmählichen Erhitzen auf 207°. Er ist empfindlicher, aber auch etwas weniger sprengkräftig als Knallquecksilber[10]).

Als **Salze der Chlor- und Überchlorsäure** sind das von Stähler[11]) empfohlene Äthylendiaminchlorat, $(CH_2.NH_2.HClO_3)_2$,

---

[1]) Prometheus **27**, 531 (1916); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 147 (1916).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 2571 (1912); D. R.-P. Nr. 274 522 (1912); vgl. auch Leulier, Journ. pharm. et chim. [7] **15**, 222 (1918).

[3]) Brit. Pat. 23450 (1912).

[4]) Vgl. auch Wöhler u. Matter, a. a. O.

[5]) Vgl. auch Hoitsema, Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 146 (1896).

[6]) Journ. Pharm. **21**, 315.

[7]) Ann. chim. phys. **67**, 71 (1838), vgl. auch Fordos u. Gélis, Ann. Pharm. **78**, 71 (1851); **80**, 256, 260 (1851); Clever u. Muthmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 341 (1896).

[8]) Michaelis, Jenaer Zeitschr. **6**, 79 (1870); Smith, Miner. mag. **16**, 97 (1914); Zeitschr. f. Kristallogr. **53**, 188 (1914).

[9]) Mém. poudr. salp. **2**, 10 (1884—1889); Berthelot, „Sur la force etc.", **2**, 173.

[10]) Über Verwendung zu Zündsätzen vgl. D. R.-P. Nr. 277 566 (1913).

[11]) D. R.-P. Nr. 299 999 (1915).

das aber eine zu geringe Brisanz besitzt, und die von Hofmann[1]) zuerst dargestellten durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung der Quecksilbersalze erhaltenen Chlorato- und Perchloratotrimerkuraldehyde zu nennen. Die letzteren mit der Formel $ClO_4Hg.(Hg_2O):C.COH$ sind von Wöhler und Matter (a. a. O.) geprüft worden. Dabei zeigten sich beide als dem Knallquecksilber überlegen, aber zu wenig beständig, um als Knallsätze in Frage zu kommen.

Das gleichfalls von Wöhler und Matter geprüfte **Nitromethanquecksilber**, $(HgO_2:C:NO_2)_2Hg$, von Nef[2]) war in der Wirkung ungenügend.

II. Sprengkapseln und Zündhütchen[3]).

Die Fabrikation der Sprengkapseln, der Zündhütchen und der in die Gruppe der letzteren gehörenden Zündungen für Geschütze, wie Schlagröhren und Zündschrauben usw.[4]), besteht in der Herstellung der Metallhülsen für die Aufnahme der Sätze, in der Anfertigung der Sätze und in dem Einpressen der Sätze in die Hüllen. Der erste Teil dieser Fabrikation ist rein mechanischer Natur[5]) und gehört nicht in den Rahmen dieses Werkes, der letzte Teil ist nur soweit berücksichtigt, als er die Einrichtung, nicht die Mechanik der Maschinen betrifft. Dagegen ist der zweite Teil wegen seiner chemisch-technischen Natur besonders behandelt worden.

Die Fabrikationsweisen der verschiedenen Arten von Zündungen unterscheiden sich im übrigen nicht voneinander, sie sind im folgenden nur aus praktischen Gesichtspunkten nach der Art der Sätze, „Knallsätze" für Sprengkapseln und „Zündsätze" für Zündhütchen voneinander getrennt.

Über die deutsche Produktion von Sprengkapseln im Frieden vgl. S. 417. Im Weltkriege war der deutsche Höchstbedarf pro Monat 20 Mill. Sprengkapseln und 400 bis 500 Mill. Zündhütchen[6]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 1999 (1905).

[2]) Lieb. Ann. **280**, 272 (1894).

[3]) Über die Patentliteratur vgl. Oelker, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 140 ff. (1915).

[4]) Über Bezeichnungen und Anwendung vgl. Wille, „Waffenlehre", **1**, 24 ff., Berlin 1905. Über Geschichte vgl. Utescher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **9**, 101 ff. (1914). Für Vereinigte Staaten vgl. Ames, Journ. U.S. art. **23**, I, 140 (1905); Schull, ebenda **27**, 97 (1907); für England: „Handbook of ammunition 1909", London.

[5]) Vgl. Josten, Dingl. polyt. Journ. **139**, 102 (1856); **141**, 161 (1856); **226**, 486 (1877); Knoll, a. a. O.; Neumann, Zeitschr. f. Schieß- und Sprengst. **4**, 124 (1909).

[6]) Galewsky, Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, II, 65 (1920).

1. Knallsätze.

Fabrikation. Das Knallquecksilber wird für die Verarbeitung zu Knallsätzen entweder in reinem Zustand oder in Mischung mit Sauerstoffträgern, insbesondere mit Kaliumchlorat, verwendet. Der Zweck des Chloratzusatzes war in erster Linie, dem losen Knallquecksilberpulver, das in trockenem Zustand wegen seiner verschiedenen und wechselnden Kristallgröße beim Füllen der Kapseln Schwierigkeiten bereitet, eine gleichmäßigere Ladefähigkeit zu geben. Die Mischung wird dazu in feuchtem Zustand zu kleinen Körnern oder Pillen geformt; das Kaliumchlorat bildet dann infolge seiner Wasserlöslichkeit ein Bindemittel, das die Knallquecksilberkristalle, wenigstens soweit die Pillen in Frage kommen, zusammenhält. Die sprengtechnischen Eigenschaften werden durch den Zusatz des Kaliumchlorats praktisch nicht verändert. Wenn auch die Dichte und vermutlich die Detonationsgeschwindigkeit vermindert wird, so nimmt doch die entwickelte Energie infolge der vollständigeren Verbrennung zu. Die Brisanz und demnach das Initiierungsvermögen bleiben dieselben. Durch den Zusatz des Kaliumchlorats wird aber die Entzündlichkeit gesteigert[1]), so daß die Möglichkeit besteht, eine Zündung des Knallsatzes auch noch bei einer Pressung zu erreichen, bei der das reine Knallquecksilber bereits teilweise versagt. Zum Zusammenhalten der Kristalle sind mindestens 10 Proz. Kaliumchlorat erforderlich. Bei der Prüfung auf Bleiplatten nimmt die Durchschlagskraft bis zu einem Zusatz von 15 Proz. Kaliumchlorat zu; sie bleibt dann bei einem weiteren Zusatz bis zu etwa 25 Proz. gleich, um von da an abzunehmen. Nach Versuchen des Verfassers[2]) ist die Aufbauchung in kleinen Bleizylindern bei einem Gehalt von etwa 13 Proz. Kaliumchlorat um etwa 30 Proz. größer als ohne Chloratzusatz, während die initiierende Wirkung gegen gegossenes Trinitrotoluol keine wesentlichen Unterschiede erkennen läßt.

Der übliche Zusatz an Kaliumchlorat schwankt zwischen 15 und 25 g auf 100 g Knallquecksilber.

An Stelle des Kaliumchlorats hat Alvisi[3]) Ammoniumperchlorat empfohlen, das im Verhältnis 83 : 17 dem Knallquecksilber beigemischt, eine etwas kräftigere Wirkung als der gewöhnliche Knallsatz zeigt, aber wohl des höheren Preises wegen keinen Eingang in die Technik gefunden hat.

Von anderen Vorschlägen ist noch derjenige von Hess[4]) erwähnenswert, der zur Erhöhung der Handhabungssicherheit empfohlen hat, die

---

[1]) Kast, Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **14**, 68 (1909); **15**, 64 (1910).
[2]) Kast, ebenda **13**, 91 (1908).
[3]) D. R.-P. Nr. 124103 (1898).
[4]) Brit. Pat. 3238 (1902).

Hauptmenge des Knallsatzes durch Zusatz von Paraffin zu „phlegmatisieren" und diesen Teil durch eine geringe Menge aufgepreßten gewöhnlichen Knallquecksilbers zu initiieren. Der in demselben Patent erwähnte Vorschlag, den Hauptteil durch starkes Pressen unempfindlich zu machen, ist übrigens bereits seit etwa 35 Jahren bei der deutschen Heeresverwaltung im Gebrauch (siehe S. 421).

Das Bleiazid wird in reinem Zustand verwendet, ein Zusatz von Kaliumchlorat ist wegen der nicht oxydierbaren Explosionsprodukte zwecklos und deshalb auf die sprengtechnischen Eigenschaften von ungünstigem Einfluß[1]).

Zur Verarbeitung[2]) zu Körnern wird das noch feuchte mit der Hand ausgepreßte Knallquecksilber mit einer wässerigen Lösung von arabischem Gummi und der entsprechenden Menge Kaliumchlorat in einer irdenen Schale durchgearbeitet, dann wird die Masse auf Filtertüchern von der überschüssigen Gummilösung durch Abtropfenlassen, Ausquetschen von Hand und Auspressen auf Handpressen befreit und demnächst mit Hilfe eines Spatels aus Weichgummi durch ein Sieb von 49 Maschen pro Quadratzentimeter gedrückt. Die erhaltenen Körner werden auf mit Papier belegten Holzrahmen bei 30 bis 35° 2 bis 4 Stunden getrocknet und sodann von dem beim Trocknen der Körner entstandenen Staub, der beim Einfüllen und Einpressen des Satzes in die Kapseln zu Explosionen Veranlassung geben kann, in geeigneten Siebvorrichtungen[3]) befreit.

Das Füllen (Laden) der Kapseln und das Einpressen des Satzes erfolgt in den von Guttmann („Die Industrie usw.", S. 564) beschriebenen Vorrichtungen[4]). Die Löcher des zum Abmessen des Knallsatzes dienenden Schiebers fassen im Maximum 0,4 g; bei Sprengkapseln, die mehr als diese Menge enthalten sollen, muß daher das Einfüllen in die im Ladelöffel (der „Hand") befindlichen Kapseln mehrmals erfolgen, ebenso wird das Pressen in mehreren Stufen vorgenommen, sobald die fertigen Sprengkapseln mehr als 0,8 g Knallsatz enthalten sollen.

Das Einfüllen der Nitrokörper erfolgt bei den kombinierten Sprengkapseln (siehe S. 405 u. 442) in ähnlicher Weise wie bei Knallsatz in gekörntem Zustand (siehe S. 260). Das Einpressen dieser Stoffe ist ganz ungefährlich und erfordert keine Sicherheitsmaßnahmen.

Geschieht das Einfüllen des Satzes in Form von Pillen[5]), die durch Eindrücken in feuchtem Zustand mit einem Gummispatel in die in

---

[1]) Über Verwendung von Nitrokörpern als Zusatz zur Vermeidung des Ausbröckelns vgl. Runge, Amer. Pat. 1 185 830 (1916).

[2]) Vgl. auch Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 295 (1916).

[3]) Vgl. z. B. D. R.-P. Nr. 260 405 (1912).

[4]) Vgl. auch Hagen, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 177 ff. (1915). Über Pressen mit Luftdruck vgl. Eschbach, D. R.-P. Nr. 303 930 (1916).

[5]) Vgl. Panther, Schuß u. Waffe **2**, 391 (1909).

einer Platte angebrachten Löcher geformt werden, so wird der Zusatz von arabischem Gummi und das Absieben des Staubes entbehrlich, da die Pillen genügend Zusammenhalt besitzen, um eine nennenswerte Staubbildung zu vermeiden. Allerdings muß auch jede Kapsel einzeln geladen werden, auch können nur eine geringe Anzahl Kapseln gleichzeitig gepreßt werden. Dafür kann aber das Laden der Kapseln und das Pressen viel gleichmäßiger geschehen und man hat eine größere Gewähr für die Gleichmäßigkeit der fertigen Kapseln. Dieses Verfahren ist daher auch für Kapseln, die für militärische artilleristische Zwecke bestimmt sind, in Anwendung. Man verwendet dabei Pillen, die etwa 0,25 g schwer sind, und preßt je zwei Pillen gleichzeitig ein.

Die Hülsen für die Sprengkapseln bestehen in der Regel aus an einem Ende geschlossenen zylindrischen Kupferhülsen [1]). An Stelle des Kupfers läßt sich auch das allerdings schwerer bearbeitbare Messing, das zu Innenhütchen (siehe S. 439) ausschließlich gebraucht wird, verwenden [2]). Das geschlossene Ende, der Boden, der, weil die Hauptwirkung von ihm aus erfolgt, eine stets gleichmäßige Stärke haben muß ist in der Regel eben, doch werden auch vielfach Kapseln verwendet, deren Boden nach innen eingedrückt ist, weil man beobachtet hatte, daß solche Kapseln auf Bleiplatten eine stärkere Wirkung geben. Diese stärkere Wirkung beruht auf der S. 273 erwähnten Erscheinung. Sie kommt natürlich nur bei der Art der Prüfung, nicht aber im Initiiervermögen und demnach auch nicht bei der Verwendung der Sprengkapseln zum Ausdruck.

Der Druck, mit dem der Knallsatz in die Kapseln eingepreßt wird, darf ein bestimmtes Maß nicht übersteigen. Wenn der Preßdruck wesentlich größer als 250 kg/qcm wird, so treten bereits vereinzelte Versager infolge erschwerter Zündung auf. Bei 600 kg/qcm ist eine regelmäßige Detonation nicht mehr zu erreichen, man wendet daher entweder einen geringeren Preßdruck an und muß dann hinter der möglichen Maximalwirkung zurückbleiben oder man preßt bei sorgfältigerer Herstellung der Kapseln den unteren Teil des Knallsatzes mit 600 kg/qcm, die oberste Schicht aber zur Erleichterung der Zündung mit geringerem Preßdruck (etwa 175 bis 210 kg) ein. Bei diesen Drücken erzielt man im unteren Teil eine kubische Dichte von etwa 3,0 bis 3,1. Man kann jedoch mit dem Preßdruck auf den unteren Teil bis auf 1000 kg/qcm gehen und dementsprechend eine kubische Dichte von 3,1 bis 3,2 erreichen. Die in Bergwerken benutzten Spreng-

---

[1]) Nobel, Brit. Pat. 1345 (1867). Vgl. auch Mecanics magazine (1869), p. 240.

[2]) Über andere Ersatzmetalle vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 189 (1916); **14**, 157 (1919); D. R.-P. Nr. 304358 (1917); ferner Jahresber. d. Versuchsstr. d. westf. Berggewerkschaftskasse 1916/17, nach Glückauf **53**, 668 (1917); über andere Ersatzstoffe (Celluloid u. ä.) vgl. D. R.-P. Nr. 108 708 (1898) u. 182985 (1905).

kapseln sind mit einem gleichmäßigen Preßdruck von 250 kg/qcm hergestellt. Der Satz hat hier nach Wöhler[1]) eine kubische Dichte von etwa 2,8, nach Ermittelungen des Verfassers[2]) von 2,4 bis 2,6.

In Frankreich nimmt man beim reinen Knallquecksilber einen Preßdruck von 260 kg/qcm; der Satz wird dadurch auf etwa das halbe Volumen zusammengepreßt und die kubische Dichte von 1,60 auf 2,80 gesteigert[3]).

Beim Bleiazid kann man beliebig hohe Drucke (siehe S. 431) anwenden.

Zur Verminderung der Gefahr bei Entfernung der geladenen Kapseln aus den Ladepressen ist von Köhler[4]) eine mechanische Ausschüttvorrichtung konstruiert worden.

Nach dem Pressen müssen die Kapseln innen und außen vom anhaftenden Satzstaub durch Sieben oder durch vorsichtiges Auspinseln befreit werden.

Auf den Knallsatz setzt man öfters eine sogenannte Beplattung in Form eines durchlochten Plättchens[5]) auf. Häufiger verwendet man für diesen Zweck ein Näpfchen („Innenhütchen") mit mehr oder weniger hohem Rand, das in der Mitte des Bodens eine kleine Öffnung für die Zündung hat und entweder mit dem Boden, meist aber mit dem offenen Teile auf den Knallsatz aufgesetzt ist. Unter der Beplattung befindet sich mitunter noch eine dünne Stoff- oder Papierscheibe, die in der Mitte eine feine nadelstichartige Öffnung besitzt. Der ursprüngliche Zweck dieses mit der offenen Seite auf den Knallsatz aufgepreßten Näpfchens, das zuerst von Wittenberg[6]) angewendet wurde, war, die Wirkung des Knallsatzes nach unten zu verstärken. Außerdem wird aber durch diese und die anderen genannten Vorrichtungen die Oberfläche des Knallsatzes vor einer unbeabsichtigten mechanischen Einwirkung (z. B. beim Einsetzen der Zündschnur) geschützt.

In Frankreich[7]) hat man versucht, mit Hilfe dieser Beplattung und durch gleichzeitige Anwendung eines stärkeren Preßdruckes, sowie einer Hülle mit größerer Wandstärke, die Wirkung noch weiter zu verstärken und die Wettersicherheit zu erhöhen, doch hat man mit diesen „verstärkten" Kapseln („amorces renforcées") keine wesentlichen Vorteile erzielt.

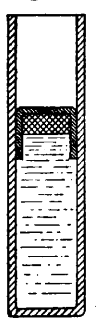
---

[1]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 184 (1907).
[2]) Kast, Jahresber. d. Mil.-Vers.-Amts **15**, 65 (1910).
[3]) Vgl. Bruneau, Mém. poudr. salp. **3**, 70 (1890).
[4]) D. R.-P. Nr. 281 436 (1914).
[5]) Waydelin, D. R.-P. Nr. 12119 (1880).
[6]) D. R.-P. Nr. 1759 und 4140 (1878).
[7]) Vgl. Ann. d. mines [9] **14**, 275 (1888); Heise, „Sprengstoffe usw.", S. 136.

Auch die kombinierten Sprengkapseln enthalten als Beplattung ein Näpfchen aus Messing, in dem der Knallsatz zum Zünden des Nitrokörpers untergebracht ist (vgl. Fig. 94). Es läßt sich so der Knallsatz sicherer in die mit dem Nitrokörper gefüllten Kapseln einbringen.

Bei der Herstellung der Sprengkapseln ist peinlichste Sauberkeit die erste Bedingung. Auch die kleinste Menge verschütteten oder an den Werkzeugen und Gefäßen anhaftenden Satzes muß sofort auf nassem Wege entfernt werden. Harte Gegenstände sind bei der Bearbeitung unbedingt zu vermeiden [1]).

Fig. 94.



Tetryl-sprengkapsel.

Die Sprengkapseln werden in der Regel in Blechschachteln unter Ausfüllen der Hohlräume mit Sägespänen oder Korkabfällen verpackt [2]). Eine solche Verpackung ist aber nicht unter allen Umständen empfehlenswert, einmal wegen der Hygroskopizität der Sägespäne [3]), und weil sie, wenn sie vor dem Gebrauch der Kapseln nicht vollständig oder, wenn sie durch Ausblasen mit dem Mund entfernt werden, zu Versagern und zu Unglücksfällen Veranlassung geben [4]).

Beschaffenheit der Sprengkapseln. Die ursprünglichen Sprengkapseln, wie sie zuerst im Anschluß an ihre Erfindung von Nobel (siehe S. 13), von Abel und Brown [5]) zum Sprengen freiliegender Sprengstoffe angewendet wurden, hatten eine etwas konische Form bei einer Länge von 56 mm und 0,65 g Ladung.

Die heute für Bergwerkszwecke gebrauchten Kapseln sind dagegen zylindrisch und haben einem internationalen Übereinkommen gemäß, je nach den Lademengen, bestimmte äußere Abmessungen. Sie werden mit steigendem Ladegewicht in fortlaufenden Nummern bezeichnet (s. Tab. XIII).

---

[1]) Über Vorschriften vgl. „Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, S. 364, Berlin 1916; für Belgien vgl. die k. Verordnung vom 27. Oktober 1894 und 9. Oktober 1903, Art. 93, nach Gody, „Matières explosives", p. 801 und 858.

[2]) Über Vorschriften vgl. Eisenbahnverkehrsordnung vom 23. Dezember 1908, Anl. C; für Belgien Gody, „Matières etc.", p. 806. Über eine englische Verpackungsart vgl. Neumann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 12 (1919).

[3]) Über den Einfluß der Feuchtigkeit auf Sprengkapseln vgl. Bigg-Wither, Arms a. explos. **10**, 109 (1902); Rinesch, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **50**, 549 (1902).

[4]) Vgl. Biju-Duval, Mém. poudr. salp. **8**, 79 (1895/96); Vieille, ebenda **9**, 138 (1897/98).

[5]) Brit. Pat. 3115 (1868).

Tabelle XIII.
Bezeichnung, Ladung und Abmessungen der Sprengkapseln.

Handels-Nr.	Ladung g	Höhe des Knallsatzes mm	Sprengkapseldurchmesser[1]) innen mm	außen mm	Sprengkapsellänge[1]) mm
1	0,3	5,5	5,5	6,0	16
2	0,4	7,5	5,5	6,0	22
3	0,54	9,5	5,5	6,0	26
4	0,65	10,5	5,5	6,0	28
5	0,8	13,5	6,0	6,5	30
6	1,0	15,5	6,0	6,5	35
7	1,5	22,0	6,0	6,5	40
8	2,0	25,0	6,2	7,0	45
9	2,5	29,0	6,2	7,0	50
10	3,0	40,0	6,7	7,2	50

Die Sprengkapseln für Geschoßzünder haben besonderere Abmessungen.

Zusammensetzung der Knallsätze. Der Knallsatz der Bergwerkssprengkapseln soll etwa 20 Proz. Chlorat enthalten, da dieses jedoch dem nassen Knallquecksilber beigemischt wird, ist der Gehalt etwas schwankend. Er kann um etwa 3 Proz. von dem Mittelwert abweichen[2]). Die in den deutschen Staatsfabriken für militärische Zwecke hergestellten Sprengkapseln enthalten auf 100 g feuchtes „weißes" Knallquecksilber 12 g Kaliumchlorat, der trockene Satz enthält somit etwa 13 Proz. von diesem. Die Knallsatzmenge der Sprengkapseln für Pioniere betrug früher 1 g und ist seit Einführung der Sprengmunition 02 (Trinitrotoluol) auf 1,5 g erhöht worden.

Die österreichischen[3]) Sprengkapseln für militärische Zwecke enthalten in einer flaschenförmigen Hülse unter einer Beplattung 2 g eines Satzes aus

90 Proz. Knallquecksilber und
10 „ Kaliumchlorat.

In der Ziviltechnik werden Sprengkapseln benutzt, die einen Knallsatz aus

85 Proz. Knallquecksilber,
15 „ Kaliumchlorat

enthalten; ferner werden Kapseln mit einem Satz aus

87,5 Proz. Knallquecksilber,
10,0 „ Kaliumchlorat,
2,5 „ Kalisalpeter gebraucht.

In den Vereinigten Staaten[4]) benutzt man Sprengkapseln mit 10 Proz., in Rußland solche mit 17 Proz. Kaliumchlorat.

[1]) Knoll, „Das Knallquecksilber usw.", S. 97, gibt für die äußeren Abmessungen der Sprengkapseln etwas andere Zahlen an. Über die früheren französischen Ladungen (von 0,25 g bis 3 g steigend) und Abmessungen vgl. Bruneau, Mém. poudr. salp. **3**, 71 (1890).

[2]) Vgl. z. B. Mém. poudr. salp. **12**, 136 (1903/04).

[3]) Vgl. Wachtel, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 57 (1907); Hagen, ebenda **5**, 312 (1911).

[4]) Bur. of mines, Bull. **59** (1913).

In Großbritannien[1]) stellt man Kapseln her, die neben 86 Tle. Knallquecksilber 9,5 Tle. Kaliumchlorat und 4,5 Tle. Schießwollstaub enthalten.

Die französischen[2]) Sprengkapseln enthalten zum größten Teil (bis zu 5 g) reines „graues" Knallquecksilber, daneben werden auch solche verwendet, die aus Pikrinsäure (0,3; 0,6; 0,8 bis 0,9 g) und reinem Knallquecksilber (0,2 bis 0,4 g) kombiniert sind.

Auch auf belgischer, englischer und russischer Seite wurden im Kriege Sprengkapseln mit reinem Knallquecksilber verwendet.

Von den kombinierten Sprengkapseln[3]) werden außer den genannten französischen nur solche, die der Handelsnummer 5 bis 8 entsprechen, hergestellt. Sie enthalten Trinitrotoluol[4]) („Trotyl"-) oder Tetranitromethylanilin[5]) („Tetrylkapseln"), und zwar[6]):

	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8
Knallsatz	0,3	0,4	0,5	0,5
Trinitrotoluol oder Tetranitromethylanilin	0,3	0,4	0,75	0,9

Beide Sorten wurden während des Krieges in Belgien, Tetrylkapseln zu derselben Zeit in Deutschland, Großbritannien[7]) und Rußland benutzt. Die belgischen Trinitrotoluolkapseln enthielten u. a.

0,5 g Knallsatz aus { 80 Proz. Knallquecksilber,
20 „ Kaliumchlorat und

1,1 g Trinitrotoluol,

die russischen Tetrylkapseln u. a.

0,14 g Knallquecksilber,
1,06 g Tetryl.

Die „Westfalitsprengkapseln" bestehen aus einer unten offenen[8]) Messinghülse, die im unteren Teil 0,8 g gepreßtes Trinitrotoluol und unter einer Beplattung 0,4 g Knallsatz enthalten.

---

[1]) P. V. Dupré, Rep. insp. explos. **199**, 6 (1911).

[2]) Vgl. Bruneau, Mém. poudr. salp. **3**, 70 (1890); ferner ebenda **12**, 136 (1903/04).

[3]) Über Vergleichsuntersuchungen zwischen gewöhnlichen und kombinierten Knallquecksilber- und Bleiazidsprengkapseln hinsichtlich des Einflusses von Feuchtigkeit, Wärme und mechan. Einwirkungen auf Wirkung und Handhabungssicherheit vgl. Förg, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **48**, 331 ff. (1916).

[4]) Wöhler, Brit. Pat. 21065 (1900); Rudeloff, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 5 (1907).

[5]) Will, Amer. Pat. 827768 (1905); D. R.-P. Nr. 166804 (1905); 168490 (1905); Brit. Pat. 13340 (1905); vgl. auch für Spanien Aranaz, Mem. de artill., April 1908; de Garantia, ebenda **68**, Mai 1913.

[6]) Vgl. Chalon, „Les explosifs modernes", p. 416.

[7]) Journ. soc. chem. ind. **38**, 369 R. (1919).

[8]) D. R.-G.-M. Nr. 180417 (1902); vgl. auch vorher Waydelin, D. R.-P. Nr. 12119 (1880).

Ähnlichen Inhalt besitzen die kombinierten Bleiazidsprengkapseln [1]), die eine Ladung von Tetranitromethylanilin mit einer Auflage von Bleiazid enthalten. Das bei diesen Sprengkapseln übliche Innenhütchen soll durch eine weitere Auflage von Knallquecksilberknallsatz oder von einem anderen direkt entzündlichen Sprengstoff [Schwarzpulver, Schießwolle, Pikrate, Zündsätze (s. S. 449) usw.] entbehrt werden können, die außerdem den Zweck haben, das Azid vor einer durch Feuchtigkeits- und andere Einflüsse (Kohlensäure, Schwefelwasserstoff u. a.) bewirkten Umsetzung zu schützen [2]) (s. S. 427 u. 430). Solche Sprengkapseln wurden im Kriege vielfach benutzt.

2. Zündsätze.

Fabrikation [3]). Die Herstellung und Verarbeitung der Zündsätze unterscheidet sich nur insofern von der der Knallsätze, als bei der viel größeren Mannigfaltigkeit der Bestandteile und bei dem größeren Einfluß derselben auf die Eigenschaften des Satzes eine gute und gleichmäßige Vermischung unbedingt erforderlich ist. Aus diesem Grunde hat man auch die allerdings ungefährliche Verarbeitung der Zündsätze in naßgemischtem Zustande, die für billigere Zündhütchen früher im Gebrauch war, die aber leicht zu einer Entmischung während der Verarbeitung und zu einer chemischen Einwirkung auf das Metall der Hütchen führte, ganz aufgegeben.

Für die Vermengung der Bestandteile ist auch heute noch das nasse Verfahren mit darauf folgendem Granulieren, Trocknen in ähnlicher Weise, wie bei den Knallsätzen (s. S. 437) in Anwendung, doch geschieht bei den Zündsätzen das Aussortieren des geeigneten Kornes mit Hilfe von Sieben viel sorgfältiger als bei jenen, da ein genaues Abmessen der geringen Satzmenge nur bei ganz gleichmäßigem Korn möglich ist. Dieses Verfahren war früher für bessere Zündhütchen allein im Gebrauch [4]). Eine Abänderung desselben ist die von Hagen [5]) eingehend beschriebene, in Österreich bei der Herstellung der Militärzündhütchen angewandte Aldersche Mischmethode, bei der vor dem

---

[1]) Über Herstellung vgl. Stettbacher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 273 (1916).

[2]) D. R.-P. Nr. 281497 (1913); 284400 (1913); 300660 (1914); Brit. Pat. 13086 (1913); Franz. Pat. 459979 (1913) u. Zusatz vom 7. Juli 1913; Wöhler, Amer. Pat. 1128394 (1915).

[3]) Vgl. E. v. Meyer, „Die Explosivkörper und die Feuerwerkerei", S. 88, Braunschweig 1874; Josten, Dingl. polyt. Journ. **228**, 518 (1878); Guttmann, „Die Industrie usw.", S. 553; Knoll, „Das Knallquecksilber usw.", S. 151; Neumann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 124 (1909); Hagen, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 201 (1911).

[4]) Vgl. v. Meyer, „Die Explosivkörper usw.", S. 94.

[5]) Lux, Österr. Pat. 8821 (1901) u. Zusatz Nr. 17993 (1903); Hagen, a. a. O., S. 226 ff.

Abpressen der Flüssigkeit die in Lösung befindlichen Stoffe (Kaliumchlorat, Gelatine usw.) mit Alkohol ausgefällt werden. Es wird dadurch eine Entmischung, die beim Abpressen der Flüssigkeit aus dem nassen Satz eintritt, vermieden.

Ganz allgemein eingeführt ist jedoch das trockene Mischverfahren. Die Vermischung geschieht hier entweder im „Beutelmischer“ [1]) oder viel häufiger [2]) in Mischtrommeln aus starker Pappe hinter Schutzschilden oder Schutzmauern. Zuerst wird der Satz ohne Knallquecksilber mit Hilfe von Kugeln aus weichem Kautschuk vermengt, dann wird nach Entfernung der Kugeln das Knallquecksilber beigemischt.

Das Laden [3]) der im Innern vorher lackierten Hütchen geschieht auf der Lademaschine [4]) mit Hilfe des Schiebers zum Abmessen des Satzes und des Ladelöffels zur Aufnahme der Hütchen, das Einpressen des Satzes nach vorausgehendem Vorpressen mit einer Handpresse mit Hilfe von Knie- oder hydraulischen Pressen [5]). Nach dem Abstauben der Hütchen, das zwischen Vorpressen und Festpressen des Satzes vorgenommen wird, wird der Satz, gleichfalls auf maschinellem Wege [6]), zum Schutz gegen Ausbröckeln und besonders gegen Feuchtigkeitsaufnahme mit einem Lacküberzug [7]) oder bei besseren Sorten mit einem Metall-(Staniol-)Plättchen mit Hilfe der „Deckmaschine“ überdeckt.

Zusammensetzung. Die Zündsätze [8]) bestanden ursprünglich aus leicht entzündlichen meist schwefelhaltigen Kaliumchloratmischungen. Der Zündsatz der ersten Zündhütchen enthielt:

70,6 Proz.	Kaliumchlorat,
17,6 „	Schwefel,
11,8 „	Kohle.

Als dann von Wright (s. S. 13) das Knallquecksilber als Grundlage vorgeschlagen wurde, verwendete man längere Zeit Mischungen von diesem mit Salpeter, Schwefel und Schwarzpulver. Von manchen

---

[1]) Vgl. Guttmann, „Die Industrie usw.“, S. 556.

[2]) Vgl. Knoll, „Das Knallquecksilber usw.“, S. 153.

[3]) Vgl. auch die eingehende Beschreibung von Hagen, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 277 (1912); **10**, 177 (1915); **11**, 213 (1916).

[4]) Vgl. auch über die ersten Sicherheitsmaßnahmen Gaupillat, Illig, Guindorff u. Masse, Monit. industr. 1846, No. 1051, nach Dingl. polyt. Journ. **101**, 434 (1846); Josten, Dingl. polyt. Journ. **138**, 338 (1855).

[5]) Vgl. auch Hellwig, Sprengst., Waff. u. Mun. **3**, 258 (1908) (Beschaffenheit der Presse).

[6]) Vgl. auch Josten, Dingl. polyt. Journ. **138**, 14 (1855).

[7]) Über Anfertigung vgl. Hagen, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 385, 409 (1916).

[8]) Vgl. auch Abel, Chem. news **5**, 275 (1862); Utescher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **9**, 103 (1914).

Seiten[1]) wurde aber dem Chloratsatz der Vorzug gegeben, da man das Knallquecksilber für allzu empfindlich bei der Handhabung und darum zu gefährlich hielt. Dreyse benutzte beim Zündnadelgewehr[2]) einen Satz, der aus 52,4 Tln. Kaliumchlorat und 47,6 Tln. Schwefelantimon[3]) bestand. Es ist dies eine weniger empfindliche und weniger heftig abbrennende Mischung als diejenige aus Kaliumchlorat und Schwefel. Sie wird auch heute noch mit geringen Abänderungen vielfach verwendet. Durch Zumischung von Knallquecksilber erhielt man dann den heute allgemein gebrauchten gewöhnlichen Zündsatz. Dieser Zündsatz unterscheidet sich somit von den ersten Knallquecksilberzündsätzen durch die Verwendung des Kaliumchlorats an Stelle von Kaliumnitrat und von Schwefelantimon an Stelle von Schwefel. Das Kaliumchlorat ermöglichte die Herabsetzung der Menge des verhältnismäßig teuren Knallquecksilbers (s. S. 436) und war außerdem weniger hygroskopisch als das Kaliumnitrat; das Schwefelantimon hatte vor dem Schwefel den Vorzug geringerer Empfindlichkeit und höheren spezifischen Gewichtes.

a) Knallquecksilberzündsätze.

Die Bestandteile des in allen Staaten eingeführten Knallquecksilberzündsatzes: Knallquecksilber, Kaliumchlorat, Schwefelantimon, weichen nur in den Mengenverhältnissen voneinander ab. Zur Erhöhung der Zündsicherheit setzt man noch ein Reibungs-(Friktions-)mittel, als welches Glaspulver besonders geeignet ist, zu. Man hat auch brisante Sprengstoffe [Schießbaumwolle[4]), aromatische Nitroverbindungen] als Zusätze versucht, doch wird hierdurch die Brisanz der Sätze allzusehr gesteigert. Als Bindemittel wird Schellack, Gummi arabicum und Gelatine verwendet.

Die in den Zündhütchen enthaltene Satzmenge ist sehr verschieden. Für die Zündung des Schwarzpulvers genügten 0,008 bis 0,016 g. Für die schwerer entzündlichen rauchschwachen Pulver ist nicht nur eine größere Satzmenge (0,025 bis 0,05 g) und ein kräftigerer Zündsatz erforderlich, sondern man ist auch gezwungen, bei den grobstückigen Geschützpulvern eine Beiladung[5]) aus leicht entzündlichem Schwarz- oder rauchschwachem Pulver zwischen Zündhütchen und Kartusche einzuschalten.

---

[1]) Vgl. Gill, Techn. repository 1825, S. 345, nach Dingl. polyt. Journ. **12**, 463 (1823); Zeller, Bayer. Kunst- u. Gew.-Bl., Januar 1842, nach Dingl. polyt. Journ. **83**, 488 (1842); Achleitner, Polyt. Zentralbl. **29**, 408 (1863); Darapsky, Dingl. polyt. Journ. **172**, 274 (1864) (Lagerbeständigkeit); ferner **175**, 357 (1865).

[2]) Vgl. auch Reich, Dingl. polyt. Journ. **171**, 235 (1864); Wiederhold, ebenda **172**, 72 (1864); Darapsky, ebenda **175**, 357 (1865).

[3]) Über seine Verwendung und seine Ersatzstoffe (Blei- u. Eisensulfid) vgl. Cushman, Journ. ind. eng. chem. **10**, 376 (1918).

[4]) Vgl. Schulz, Franz. Pat. 312510 (1901).

[5]) Vgl. Exler, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 246 (1906).

Der Zündsatz der Patronen des deutschen Infanteriegewehrs Modell 71/84 bestand aus

	30,0	Proz.	Knallquecksilber,
	25,0	„	Kaliumchlorat,
	40,0	„	Schwefelantimon,
	5,0	„	Glaspulver
mit	0,5	„	Bindemittel (Schellack).

Später (1888) wurde die Zusammensetzung umgeändert in

	27,0	Proz.	Knallquecksilber,
	37,0	„	Kaliumchlorat,
	29,0	„	Schwefelantimon,
	7,0	„	Glaspulver
mit	0,6	„	Bindemittel.

Für größere (Geschütz- oder Artillerie-) Zündhütchen ersetzt man einen Teil des Knallquecksilbers durch Mehlpulver oder durch Kaliumchlorat-Schwefelantimonsatz.

Nach Hagen[1]) besteht der Zündsatz (0,027 g) des österreichischen Mannlichergewehrs aus

13,7	Proz.	Knallquecksilber,
41,5	„	Kaliumchlorat,
33,4	„	Schwefelantimon,
10,7	„	Glaspulver,
0,7	„	Gelatine,

während der Zündsatz für Geschützpatronen

33,9	Proz.	Knallquecksilber,
21,6	„	Kaliumchlorat,
43,2	„	Glaspulver,
1,3	„	Gelatine

enthält.

Der englische[2]) Satz für die Schwarzpulverladung des Martini-Henry-Gewehrs war

37,5	Proz.	Knallquecksilber,
37,5	„	Kaliumchlorat,
25,0	„	Schwefelantimon;

für Cordit wird dagegen ein Satz mit längerer Flamme aus

15,0	Proz.	Knallquecksilber,
35,0	„	Kaliumchlorat,
45,0	„	Schwefelantimon,
2,5	„	Schwefel,
2,5	„	Mehlpulver

gebraucht.

---

[1]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. 7, 246, 369 (1912) (Verhältnisse bei nassem und trockenem Satz).

[2]) Vgl. Cundill, „Dictionary etc.“, p. 95; Daniel, „Dictionnaire etc.“, p. 201.

Die ältere englische Geschützzündung enthielt

50	Proz.	Knallquecksilber,
25	„	Kaliumchlorat,
25	„	Schwefelantimon.

Außerdem wird auch in den englischen Zündsätzen Glaspulver als Friktionsmittel benutzt.

Die Zündpille einer im Weltkriege benutzten russischen Wurfmine bestand aus

16	Proz.	Knallquecksilber,
67	„	Kaliumchlorat,
17	„	Schwefelantimon.

In den Vereinigten Staaten [1]) wurden für Gewehre im Jahre 1902 folgende Zündsätze benutzt:

Kal. 0,30″ (0,0194 g)	Kal. 0,45″ (0,0129 g)	Für Troisdorf, Gew.-P. (0,025 g)		
64	61,5	59,4	Proz.	feuchtes Knallquecksilber,
18	19	21,9	„	Kaliumchlorat,
18	18	15,6	„	Glaspulver,
—	1,5	3,1	„	Mehlpulver.

Ähnlich den Knallquecksilberzündsätzen sind die Pulversätze für die Patronen der Salon- und Flobertgewehre und für die sogenannte „Zielmunition“ zusammengesetzt. Diese Sätze enthalten jedoch meist noch andere oxydierende, gasliefernde, aber auch abschwächende Zusätze, wie Kali- und Barytsalpeter, Bleisuperoxyd [2]), Bleichromat, gelbes Blutlaugensalz, Schwarzpulver, Nitrocellulose [2]) usw. So bestand ein älterer französischer Satz [3]) aus

50	Proz.	Knallquecksilber,
25	„	Kalisalpeter,
25	„	Schwefelantimon.

Er unterschied sich also von dem vorerwähnten englischen Geschützpulversatz nur durch den Ersatz des Kaliumchlorats durch Kalisalpeter.

b) Knallquecksilberfreie Zündsätze.

Die Zusammensetzung des ersten Chloratsatzes ist auf S. 444 angegeben. Für Geschützzündungen, wie Zündschrauben und besonders Reibzünder [4]) (Feldschlagröhren), nimmt man auch heute noch derartige

---

[1]) Vgl. Matossi, Schweiz. Zeitschr. f. Art. u. Gen. **38**, 206 (1902).

[2]) Vgl. auch Winniwater, Brit. Pat. 13935 (1852); 306 (1853).

[3]) Bull. soc. d'encour. **12**, 26 (1885); über andere Mischungen vgl. Knoll, a. a. O., S. 174.

[4]) Vgl. v. Meyer, „Die Explosivkörper usw.“, S. 106; Hagen, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 33 (1916).

knallquecksilberfreie sogenannte „muriatische" (Chlorat-)Sätze [1]). So enthalten die österreichischen Schlagröhren („Brandeln") nach Hagen (a. a. O.):

33,1 Proz. feines Kaliumchlorat,
33,1 „ körniges Kaliumchlorat,
33,1 „ Schwefelantimon,
0,7 „ Gummi arabicum,

die italienischen gewöhnlichen Zündröhren „M 91":

1 Tl. Kaliumchlorat,
2 Tle. Schwefelantimon

und „M 97":

1 Tl. Kaliumchlorat,
1 „ Schwefelantimon.

Der letztere Satz soll sich auch in Zündhütchen verwenden lassen, wenn man bei der Lackierung der zum Abdecken verwendeten Zinnfolie (siehe S. 444) dem Spirituslack amorphen Phosphor und als Stabilisator für diesen Diphenylamin zusetzt [1]).

Der Satz für Zündschrauben besteht dagegen aus

59,7 Proz. Kaliumchlorat,
39,8 „ Schwefelantimon,
0,5 „ Gelatine.

Häufig setzt man auch diesem Satz Mehlpulver zu; man erhält dann einen Satz aus

52,9 Proz. Kaliumchlorat,
29,5 „ Schwefelantimon,
17,6 „ Mehlpulver,

der in Deutschland zum Füllen der Zündschrauben und zum Entzünden der Pillenlichte (s. S. 474) durch das sogenannte „Zündschloß" verwendet wird, einer Vorrichtung, die einen durch eine Feder festgehaltenen, mittels eines Hahnes auslösbaren Schlagbolzen besitzt.

Ein knallquecksilberfreier Satz, der bei Gewehrzündhütchen [2]) aus

47,2 Proz. Kaliumchlorat,
30,8 „ Schwefelantimon,
22,0 „ Schwefel

besteht, soll übrigens in den Vereinigten Staaten [3]) im Gebrauch sein. Er ist von ähnlicher Zusammensetzung wie der frühere preußische Zündpillensatz [4]) aus

57,1 Proz. Kaliumchlorat,
28,6 „ Schwefelantimon,
14,3 „ Schwefel.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 274000 (1912); vgl. auch Wolf, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 6 (1016).

[2]) Vgl. Weaver, „Notes on military explosives", p. 166.

[3]) Vgl. auch Schull, Journ. U. S. art. **27**, 97 (1907).

[4]) Angabe von Gottlieb, vgl. v. Meyer, „Die Explosivkörper usw.", S. 105.

Die Ansicht, daß Sätze, die der letztgenannten Mischung entsprechen, namentlich die schwefelhaltigen, ungefährlicher sind als die Knallquecksilbersätze, trifft aber nur bedingt zu. Diese Sätze neigen vielmehr leicht zur Selbstentzündung, sobald geringe Mengen Schwefelsäure im Schwefel sind, namentlich wenn dieser aus Schwefelblumen und nicht aus zerkleinertem Stangenschwefel besteht, oder wenn Schwefelantimon vorhanden ist[1]). Dabei ist es schwer möglich, den feinverteilten Schwefel (Schwefelblumen) frei von Schwefelsäure zu halten. Der Schwefel wird daher meist weggelassen. Er wird in England, wo von A. Dupré[2]) Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt worden sind, nur nach Vornahme einer sehr genauen Prüfung gestattet.

Als weitere Ersatzstoffe des Knallquecksilbers hat man auch andere leicht entzündliche Körper neben dem Kaliumchlorat versucht. Hier sind die Mischungen mit Rhodanverbindungen[3]) [Rhodanammonium[4]), Rhodanquecksilber[5])] zu nennen, die jedoch weniger zuverlässig in der Zündung und daher für militärische Zwecke nicht brauchbar, für andere Zwecke aber, wie die Rhodanquecksilbersätze, verhältnismäßig teuer sind. Man hat daher die Rhodansalze durch Thiosulfate, wie Kupferammoniumthiosulfat und Bleithiosulfat[6]), das Rhodanquecksilber im besonderen durch Rhodanblei[7]) zu ersetzen gesucht. So soll ein Satz aus

50 Proz. Kaliumchlorat,
10 „ Rhodanblei,
40 „ Ferrocyanblei[8])

nach Hagen (a. a. O.) in den gewöhnlichen französischen Zündhütchen für Vorderlader verwendet werden. Ferner wird von der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff A. G. ein Satz aus Rhodanblei und Kaliumchlorat als Auflage für Bleiazidsprengkapseln (s. S. 442) benutzt.

Sehr zuverlässig in der Zündung in frisch bereitetem Zustande sind die Mischungen, die roten Phosphor neben Kaliumchlorat enthalten. Sie sind jedoch sehr empfindlich, schwierig zu verarbeiten und wegen der leichten Oxydierbarkeit des Phosphors wenig lagerbeständig. Ob dieser Nachteil durch den Zusatz von Diphenylamin (s. S. 448) vermieden

[1]) Vgl. Clarke, Chem. news **14**, 251 (1866); Arnall, Pharm. journ. trans. [2] **8**, 163 (1866).

[2]) Rep. insp. explos. **141**, 17 (1900); Ann. rep. insp. explos. **25**, 23 (1900); vgl. auch Junk, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 431 (1913).

[3]) Über Verwendung der Salze der Persulfocyansäure vgl. Calvet, D. R.-P. Nr. 263231 (1912); Brit. Pat. 9597 (1913).

[4]) D. R.-P. Nr. 148203 (1901).

[5]) Wetter, Brit. Pat. 24633 (1902); Bielefeldt, Amer. Pat. 751605 (1902); Malherbe, vgl. Hagen, a. a. O., S. 266.

[6]) Herz, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 284 (1912).

[7]) Vgl. u. a. Buell, Amer. Pat. 1027814 (1912); vgl. auch Calvet, Brit. Pat. 13501 (1913); Amer. Pat. 1189238 (1916).

[8]) Vgl. auch Canouil, Brit. Pat. 970 (1860).

werden kann, muß die Erfahrung zeigen; jedenfalls kommen vorläufig diese Mischungen des roten Phosphors für militärische Zwecke nicht in Frage. Früher sollen sie in England als sogenannte Armstrongsche Masse in Zündspiegeln und Schlagröhren [1]) im Gebrauch gewesen sein. Auf ihre chemischen Eigenschaften wurden sie zuerst von Liebig [2]) untersucht.

Für die Verarbeitung zu Zündsätzen [3]) werden die Phosphormischungen noch mit verschiedenen Zusätzen und Abschwächungsmitteln, wie Harz, Paraffin, Mehl, Kreide, Glaspulver, Schmirgel [4]), Zinkoxyd, Magnesium [4]), anorganischen Salzen, wie Kaliumnitrat [4]) usw. vermischt. Oder es werden die Bestandteile nicht in Mischung, sondern räumlich getrennt voneinander [5]) angewendet. Statt des amorphen roten Phosphors hat man die weniger heftig wirkenden Schwefelphosphorverbindungen [6]) empfohlen [7]).

c) Rostfreie Zündsätze.

Die Beobachtung, daß die Rückstände der kaliumchlorathaltigen Zündsätze zu Rostbildungen im Laufe der Waffe Veranlassung geben und dadurch unmittelbar, sowie durch die erforderliche gründlichere Reinigung des Laufes eine schnelle Abnutzung der Waffe herbeiführen, ist schon frühzeitig (1823) gemacht worden [8]). Das Verlangen nach einem rostfreien Zündsatze ist somit so alt wie die Verwendung der Zündsätze überhaupt, doch wurde der Ersatz des gewöhnlichen Zündsatzes durch einen solchen, der den Übelstand des Rostens nicht im Gefolge hat, erst in jüngster Zeit infolge der erhöhten Anforderungen an die Präzision der Waffen zu einer dringenden Aufgabe [9]).

Man erreichte die Rostfreiheit des Zündsatzes durch die von der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-Akt.-Ges. [10]) zuerst vor-

---

[1]) Vgl. v. Meyer, „Die Explosivkörper usw.“, S. 104 u. 107.

[2]) Vgl. Vohl, Dingl. polyt. Journ. **182**, 143 (1866).

[3]) Vgl. über Zusammensetzung Benedict, Dingl. polyt. Journ. **246**, 185 (1882); Chapman, Brit. Pat. 16 997 (1888); Hagen, a. a. O., S. 247; ferner Brit. Pat. 21 931 (1909). Über Gefährlichkeit der Sätze vgl. Berthelot, „Sur la force etc.“ **1**, 82, 120; über Giftigkeit: Mezger, Zeitschr. f. angew. Chem. **26**, III, 296 (1913).

[4]) Chapman, Brit. Pat. 16 997 (1888).

[5]) D. R.-P. Nr. 181 386 (1905) u. 181 387 (1906); D. R.-P. Nr. 274 000 (1912); vgl. auch Wolf, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 4 (1916).

[6]) D. R.-P. Nr. 204 508 u. 204 644 (1907).

[7]) Über weitere früher vorgeschlagene Mischungen vgl. v. Meyer, „Die Explosivkörper usw.“, S. 103.

[8]) Vgl. Wright, Phil. mag. **62**, 203 (1823); Aubert, Pellissier u. Gay-Lussac, Ann. chim. phys. [2] **42**, 5 (1829).

[9]) Vgl. Ziegler, D. R.-P. Nr. 122 389 (1901); Österr. Pat. 7074 (1901); Schweiz. milit. Blätter **7**, 283 (1902); Mertens, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **9**, 70 (1914); Utescher, ebenda, S. 104.

[10]) Vgl. Utescher, a. a. O.

genommene Einführung des Bariumnitrats an Stelle des Kaliumchlorats, war aber wegen der größeren Reaktionsträgheit dieses Salzes gezwungen, den Knallquecksilbergehalt etwas (auf etwa 40 Proz.) zu erhöhen und einen geringen Zusatz (5 Proz.) an einem brisanten Sprengstoff in Form einer aromatischen Nitroverbindung bei vermindertem Schwefelantimongehalt (9 Proz.) zu machen. Zuerst wurde für diesen Zweck Pikrinsäure verwendet, doch erwies sich diese wegen ihrer sauren Eigenschaften als ungeeignet. Sie wurde daher durch neutrale Verbindungen [Trinitrotoluol[1]), Kaliumpikrat[2]) u. a.] ersetzt. Ziegler[3]) setzte neben Bariumnitrat noch Bariumcarbonat zur Bindung entstehender Säuren zu, behielt aber im übrigen das alte Mengenverhältnis für Geschützpulversätze (40 Tle. Knallquecksilber auf je 25 Tle. Bariumnitrat und Schwefelantimon) bei. Statt des Bariumnitrats wurden auch chromsaure Salze[4]), und zur Erhöhung der Entzündlichkeit Bleisuperoxyd[5]), Bariumsuperoxyd[1]) und Calciumsilicid[6]), statt des Knallquecksilbers die Doppelverbindung aus Bleinitrat und Bleihypophosphit, $Pb(NO_3)_2 . Pb(H_2PO_2)_2$[7]), empfohlen.

d) Zwischenzündpulver[8]).

Zu den Zündsätzen gehören auch die sogenannten „Zwischenzündpulver“, die in den oberen Teil der elektrischen Zünder[9]) eingebracht sind, und die zur Übertragung der durch den elektrischen Strom, entweder mit Hilfe eines zum Glühen gebrachten Platindrahtes (Brückenzünder) oder durch eine kleine Funkenstrecke (Funken- oder Spaltzünder) erzeugten Wärme auf den Knall- oder Zündsatz dienen. Die elektrischen Zünder werden entweder als solche benutzt und kurz vor

---

1) Brit. Pat. 2682 (1911); Amer. Pat. 1 029 287 (1912).

2) Brit. Pat. 23 493 (1911).

3) A. a. O.; vgl. auch Hagen, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 248 (1911).

4) D. R.-P. Nr. 176 719 (1904); Brit. Pat. 27 005 (1904).

5) D. R.-P. Nr. 176 719 (1904); Brit. Pat. 27 005 (1904); Meyer, Brit. Pat. 21 337 (1911); Franz. Pat. 435 049 (1911).

6) Meyer, Brit. Pat. 25 550 (1912) und Zusatz 16 400 (1912) zum Franz. Pat. 435 049 (1911).

7) Ritter v. Herz, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 365, 388 (1916).

8) Über Patente vgl. Oelker, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 3 ff. u. 90 ff. (1917).

9) Über Einrichtung der elektrischen Zündungen und die Zündapparate vgl. Wächter, „Die Anwendung der Elektrizität für militärische Zwecke“, Wien, Pest, Leipzig 1883; Daniel, „Dictionnaire etc.“, p. 239; Heise, „Sprengstoffe usw.“, S. 161 ff.; Stavenhagen, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **36**, 807 (1905); Guttmann, „Handbuch der Sprengarbeit“, S. 34 u. 77, Braunschweig 1906; v. Lauer, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 439 (1906); Wachtel, ebenda **2**, 90 (1907); Hohage, „Die elektrische Minenzündung“, in Heinke, „Handbuch d. Elektrotechnik“, **11**, II, Leipzig 1908. Für Rußland vgl. Waldmann, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **37**, 836 (1906). Über Patente vgl. Oelker, a. a. O.

dem Gebrauch mit einer gewöhnlichen Sprengkapsel oder (bei direkt explodierbaren Sprengstoffen) mit der Ladung verbunden; oder sie werden in mit der Sprengkapsel (Minenzünder) oder einer mit Schwarzpulver gefüllten Röhre (Glühschlagröhre) fest vereinigtem Zustande verwendet.

Als Zündmittel[1]) für diese Zwecke nimmt man leicht entzündliche Stoffe. Bei der wichtigsten, mehr und mehr in Aufnahme kommenden Sorte, den Brückenglühzündern, müssen diese Stoffe zur Vermeidung von Energieverlust schlechte Leiter der Elektrizität sein, man nimmt daher für diese Zünder reine Schießwolle, reines Knallquecksilber[2]), Knallquecksilber-Kaliumchloratsatz (3:1), sowie auch das, jedoch wegen seiner Hygroskopizität weniger geeignete Schwarzpulver.

Für Funkenzünder ist dagegen ein Satz nötig, der mehr oder weniger leitend ist, insbesondere müssen die für die „Spaltglühzünder" bestimmten Sätze, die den Zwischenraum zwischen den beiden Leitungsdrähten ausfüllen, so leitend sein, daß sie beim Durchgang des Stromes ins Glühen geraten. Die Leitfähigkeit des Satzes muß, je nachdem man zur Zündung sehr hoch gespannten Strom (Funkenzünder) oder solchen von höherer (Spaltfunkenzünder) oder von niedriger (Spaltglühzünder) oder von ganz schwacher Spannung (Brückenglühzünder) benutzt, abgestimmt sein. Man verwendet daher Sätze aus Knallquecksilber oder aus gleichen Teilen[3]) Kaliumchlorat und Schwefelantimon mit einem mehr oder weniger großen Zusatz von Kupfer-, Aluminium- und anderen Metallpulvern[4]), von Kokspulver, Retortenkohle und Retortengraphit[5]).

In Deutschland verwendet man für Brückenglühzünder einen Satz, der aus

57,0 Proz. Schießwolle,
21,5 „ Kaliumchlorat,
21,5 „ Schwefelantimon

besteht.

Eine Mischung von Kaliumchlorat und Phosphorkupfer mit einem Zusatze von Kokspulver zur Erhöhung der Leitfähigkeit wurde von Abel[6]) für Funkenzünder vorgeschlagen; außerdem verwendeten Abel

---

[1]) Für Vereinigte Staaten vgl. Hall u. Howell, Bur. of mines, Bull. **59** (1913).

[2]) Vgl. Gaiffe u. Comte, Bull. soc. d'encour., 1865, p. 595; Kurtz, D. R.-P. Nr. 10 448 (1879) (Einrichtung der Zünder).

[3]) Böttger, Jahresber. d. physik. Ver. Frankfurt (1854/55), nach Dingl. polyt. Journ. **140**, 314 (1856).

[4]) Brain, Brit. Pat. 14 091 (1893); Pichler, D. R.-P. Nr. 214 705 (1906); 216 619 (1907).

[5]) Kändler, D. R.-P. Nr. 120 588 (1899); Brit. Pat. 20 800 (1900).

[6]) Les mondes **15**, 275 (1867), nach Dingl. polyt. Journ. **186**, 419 (1867); vgl. auch v. Ebner, ebenda, S. 331.

und Brown[1]) einen Satz aus Schwefelkupfer, Phosphorkupfer und Kaliumchlorat, dessen Zusammensetzung von Heise zu

64 Proz. Schwefelkupfer,
14 „ Phosphorkupfer,
12 „ Kaliumchlorat

angegeben wird.

Man wendet die Sätze entweder in losem Zustande in Papierhüllen eingeschlossen an oder man stellt mit Hilfe von Bindemitteln, bei Schießwolle[2]) mit Hilfe von Gelatinierungsmitteln, eine Paste her, die man auf die Polenden der Leitungsdrähte aufträgt und trocknen läßt.

e) Zündbänder, Amorces, Knallkorken usw.

In die Klasse der Zündsätze gehören auch die sogenannten Amorceplättchen[3]) für Kinderpistolen, die Zündbänder für Sicherheitsgrubenlampen, die Knallkorken und das Knallfix[4]) für Schreckschußpistolen. Die Zündsätze dieser Gegenstände bestehen aus häufchenförmig angeordneten Mischungen, die mit einem Bindemittel in feuchtem Zustande auf Papierblättchen oder -streifen aufgeklebt und mit Papier beplattet werden. Zur Herstellung der Zündbänder wird meist noch giftiger gelber Phosphor verwendet; statt Papierstreifen benutzt man solche aus Baumwollstoff. Bei den Knallkorken bringt man den Satz in Ausbohrungen der Korken mit oder ohne Zuhilfenahme von Zündhütchen aus Pappe ein und vergießt dann die Höhlung mit Paraffin u. ä.

Als Zündsätze werden wegen der höheren Kosten nur ausnahmsweise Knallquecksilberzündsätze, in der Regel aber die knallquecksilberfreien, insbesondere der Phosphor-Kaliumchloratsatz (s. S. 450) verwendet. In England dürfen die Satzmengen höchstens 4,5 mg (0,07 grains) betragen und dabei höchstens 0,65 mg (0,01 grains) Phosphor enthalten[5]).

Die Fabrikation der Zündbänder ist von Binder[6]) eingehend beschrieben worden. Sie besitzt im übrigen keine besonderen Eigenheiten.

---

[1]) Chem. news **19**, 220 (1867); vgl. auch Mowbray, Amer. Pat. 93113 (1869) u. Ott, Dingl. polyt. Journ. **208**, 190 (1873).

[2]) Vgl. auch Linke, D. R.-P. Nr. 92813 (1896); Brit. Pat. 2592 (1897).

[3]) Vgl. u. a. Daniel, „Dictionnaire etc.“, p. 25; über Gefährlichkeit vgl. Harttenau, Waffen, Sprengst. u. Mun. **4**, 283 (1909); über Transportsicherheit Lheure, Mém. poudr. salp. **10**, 287 (1899/1900).

[4]) Vgl. Bujard, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 18 (1906).

[5]) Cundill, „Dictionary etc.“, p. 94.

[6]) Waffen, Sprengst. u. Mun. **12**, 25 u. 33 (1916).

III. Zündschnüre [1]).

Die verschiedenen Arten der Zündschnüre, wie sie für Bergwerke, besonders aber für militärische Zwecke verwendet werden:

a) langsam brennende Sicherheits-(Bickfordsche) Guttaperchazündschnur,

b) schnellbrennende „Schnell-“ oder „Momentzündschnur“,

c) detonierende Zündschnur,

sowie ihre Herstellung sind bereits von Guttmann, „Die Industrie usw.“, S. 568 eingehend beschrieben worden (s. auch S. 478).

a) Langsam brennende Zündschnur.

Die Bickfordsche Zündschnur [2]), die in einer großen Anzahl von Sorten, je nach ihrer Verwendung in trockenen oder feuchten Gruben oder unter Wasser, hergestellt wird, hat durch das Verbot ihrer Anwendung in schlagwettergefährlichen Strecken an ihrer Bedeutung zugunsten der elektrischen Zündung verloren, zumal die frühere Ansicht, daß sie gegenüber dieser Zündung wesentlich billiger sei, heute — wenigstens bei Berücksichtigung der Gesamtkosten — nicht mehr zutrifft [3]). Immerhin betrug z. B. die Gesamtfabrikation in Frankreich im Jahre 1906 etwa 28 000 000 m [4]), die Kriegsproduktion in Deutschland etwa 2 000 000 m monatlich [5]).

Der Wettbewerb zwischen den beiden Zündungsarten hat aber wesentliche Verbesserungen in der Fabrikation zur Folge gehabt. So verwendet man heute allgemein, um eine gleichmäßige Brenndauer zu erhalten, ein besonderes Zündschnurpulver von bestimmter Zusammen-

---

[1]) Literatur: Smith in „The rise and progress etc.“, p. 112; Neumann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 87 ff. (1910); für Frankreich vgl. Aguillon, Ann. d. mines [10] **11**, 255 (1907); über Patente vgl. Oelker, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 4 (1915).

[2]) Literatur: Snelling u. Cope, „The rate of burning of fuse etc.“, Bur. of mines, Techn. paper **6** (1912); über Sorten vgl. auch Bruneau, Mém. poudr. salp. **3**, 68 (1890); Hall u. Howell, „Investigations of fuse etc.“, Bur. of mines, Techn. paper **7** (1912). (Untersuchung, Anforderungen, Vorsichtsmaßregeln beim Gebrauch).

[3]) Vgl. Bulgis, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 361 (1908); **4**, 41 (1909) und Sammlung berg- u. hüttenmänn. Abhandlungen, Heft 77, Kattowitz 1911; vgl. auch Blum, Montan. Rundschr. **5**, 58 (1913); **7**, 210 ff. (1915).

[4]) Vgl. Aguillon, a. a. O.

[5]) Galewski, Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, II, 65 (1920).

setzung, gleichmäßiger Dichte und gleichmäßig feinem Korn[1]). In Deutschland besteht es aus

70 Proz. Kalisalpeter,
14 „ Schwefel,
16 „ Kohle (davon 6 Tle. 25proz., 10 Tle. 31proz.).

Auch wird die Zündschnur vor Anbringung des letzten Überzugs Zentimeter für Zentimeter durch Fingerdruck auf Abwesenheit fehlerhafter Stellen untersucht. Es wird dadurch die Herstellung einer zusammenhängenden Pulverseele erleichtert und kontrolliert und sowohl das gefährliche „Durchschlagen", als auch das langsame Fortglimmen[2]) auf größere Strecken vermieden. Dagegen sind alle Versuche[3]), das Schwarzpulver durch andere mit möglichst kleiner Flamme abbrennende Sprengstoffe zu ersetzen oder die Hülle mit flammenerstickenden Mitteln zu tränken[4]) und damit die vielfach beanstandete Schlagwettersicherheit[5]) der Zündschnur zu erhöhen, fehlgeschlagen. Auch die Versuche durch besondere Vorrichtungen das Funkensprühen der Zündschnur zu verhindern, sind nicht immer erfolgreich gewesen[6]). Die Angaben über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, die man zweckmäßig nach Sekunden pro Meter zählt, schwanken zwischen 40 und 150 s/m, die durchschnittliche gewöhnlich angenommene Geschwindigkeit ist jedoch etwa 100 s/m. Die Brenngeschwindigkeit hängt im übrigen von dem entstehenden Gasdruck, d. h. von dem Widerstand der äußeren Umgebung, von klimatischen Verhältnissen, wie Lufttemperatur und -feuchtigkeit ab[7]) (s. auch S. 461).

Man hat auch die Zündschnur in Verbindung mit der elektrischen Zündung, als sogenannte Zeitzünder, ausgebildet, indem man durch die elektrische Zündung ein kurzes Zündschnurende entzündet, das erst die Sprengkapsel zur Detonation bringt. Von dieser Zündung macht man namentlich bei den Flüssigluft-Sprengstoffen Gebrauch[8]).

---

[1]) Vgl. Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.", S. 6; Snelling u. Cope a. a. O., S. 6.

[2]) Vgl. über solche Unregelmäßigkeiten Winkhaus, Glückauf **32**, 409 (1896); Heise, „Sprengstoffe usw.", S. 133; Aguillon, a. a. O.; Snelling u. Cope, a. a. O.

[3]) Vgl. Neumann, a. a. O., S. 149 ff.

[4]) Vgl. auch Smith, Brit. Pat. 12741 (1886).

[5]) Vgl. u. a. Mém. poudr. salp. **2**, 422 (1884—1889); Ann. d. mines [8] **14**, 197 ff. (1888); Beyling, Jahresber. d. Versuchst. Gelsenkirchen 1908/09; Hall u. Howell, a. a. O., S. 13.

[6]) Vgl. darüber Heise, „Sprengstoffe usw.", S. 140.

[7]) Vgl. Winkhaus, Glückauf **32**, 409 (1896); vgl. auch Aguillon, a. a. O.; Loiret u. Aron, Eng. a. min. journ. **88**, 1074 (1909); Snelling u. Cope, a. a. O.

[8]) Über ihre Herstellung vgl. Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **15**, 45 (1920).

b) Schnell brennende Zündschnur.

Ein viel geringeres Anwendungsgebiet besitzt die 1855 von Davey[1]) erfundene mit einer losen Pulverseele versehene Schnell-(Moment-) Zündschnur, deren Brenngeschwindigkeit zwischen 30 und 40 m/s wechseln kann. Nach einzelnen Angaben[2]) soll die Geschwindigkeit 150 m/s, nach anderen[3]) sogar 234 und 300 m/s betragen. Die bei den deutschen Truppen eingeführte „Schnellzündschnur" besitzt eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit von 90 m/s. Sie kommt fast nur für militärische Zwecke, nämlich zur gleichzeitigen Zündung mehrerer Ladungen in Betracht und kann bei einem dauernden Betrieb die elektrische Zündung nicht ersetzen.

Eine solche schnellbrennende Zündschnur (70 m/s) war die früher in Österreich benutzte Zündschnur nach Gomer und Mills[4]), die eine Seele aus mit Kaliumchlorat und Bleieisencyanür (aus Bleizucker und gelbem Blutlaugensalz) getränkten Wollfäden und eine Hülle aus mit Garn umklöppeltem Baumwollband besaß.

c) Detonierende Zündschnur.

Die Momentzündschnur wird jetzt durch die detonierende Zündschnur mehr und mehr verdrängt, nachdem es gelungen ist, die Fehler dieser Zündung durch Verwendung geeigneter Sprengstoffe zu beseitigen. Die ersten detonierenden Zündschnüre, die in Frankreich seit 1879 hergestellt wurden, waren mit dem pulverförmigen Girardschen Hydrocellulosenitrat[5]) (s. S. 149) gefüllte und nachträglich nach einem von Carbines[6]) zuerst angegebenen Verfahren ausgezogene Bleiröhren. Später [seit 1906][7]) verwendete man in der französischen Armee und auch in Italien[8]) die Melinitzündschnur aus Pikrinsäure, war aber wegen der Gefahr der Pikratbildung gezwungen, statt der Bleiröhren die teueren Zinnröhren anzuwenden. Die Melinitzündschnur soll nach Dautriche[9]) eine Detonationsgeschwindigkeit von 6880 m/s haben[10]).

---

[1]) Vgl. Smith, a. a. O., S. 120.

[2]) Vgl. Guttmann, „Die Industrie usw.", S. 573; Heise, „Sprengstoffe usw.", S. 150.

[3]) Bruneau, Mém. poudr. salp. **3**, 70 (1890).

[4]) Brit. Pat. vom 29. Dezember 1857; Polyt. Zentralbl. 1858, S. 514; Dingl. polyt. Journ.. **150**, 430 (1858); Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **18**, 394 (1887).

[5]) Vgl. Mém. poudr. salp. **2**, 36, 100, 584, 603, 609 (1884—1889).

[6]) Vgl. Smith, a. a. O., S. 119; vgl. auch Victor u. Polglase, Brit. Pat. 1334 (1862); Dingl. polyt. Journ. **165**, 395 (1862); Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **18**, Not. S. 11 (1887).

[7]) La France militaire 1906, No. 6676; Deutsches Offizierblatt 1906, S. 192.

[8]) Spaccamela, Rivista art. e gen. **26**, III, 199 (1909).

[9]) Vgl. Mém. poudr. salp. **14**, 215 (1906/07).

[10]) Über die Detonationsgeschwindigkeiten der älteren französischen detonierenden Zündschnüre vgl. Berthelot, Ann. chim. phys. [6] **6**, 556 (1885); Compt. rend. **100**, 314 (1885).

Auch diese Zündschnur hat sich nur vereinzelt [neben Frankreich vorübergehend in Italien] [1]) Eingang verschafft, wenn auch ihr Anwendungsgebiet durch die Möglichkeit ihrer Benutzung bei der Detonationsgeschwindigkeitsmessung nach der Dautricheschen [2]) Methode erweitert worden ist. Erst die Benutzung des leicht schmelzbaren Trinitrotoluols, das ein leichtes Füllen der Bleiröhren ermöglichte, scheint der detonierenden Zündschnur eine ausgedehntere Anwendung zu verschaffen [3]). Lheure, der diese Zündschnur empfohlen und verschiedene Methoden zu ihrer Herstellung beschrieben hat [4]), glaubt [5]) durch direkte Detonierung der Bohrlochladung mit dieser Zündschnur (s. S. 406) eine vollständigere Detonation schwer detonierbarer (Ammonsalpeter-, Chlorat-) Sprengstoffe [6]) und damit erhöhte Wettersicherheit [7]) dieser Sprengstoffe herbeiführen zu können.

Die übliche Sorte hat einen äußeren Durchmesser von 6 mm. Der Durchmesser der Sprengstoffseele ist etwa 4,5 mm, die kubische Dichte des Sprengstoffs 1,45 bis 1,50. Die Schnur besitzt in diesem Zustande eine Detonationsgeschwindigkeit von 4900 bis 5000 m/s [8]). Dautriche [9]) gibt die Geschwindigkeit zu 5270 m/s an. Außer dieser Sorte werden auch noch solche mit größerem Durchmesser gefertigt, die eine etwas größere Detonationsgeschwindigkeit besitzen. Die Zündschnur ist nur mit Hilfe einer Sprengkapsel zur Detonation zu bringen; durch Flamme wird sie nicht gezündet.

Auch das Tetranitromethylanilin, das wohl wegen seiner leichteren Explodierbarkeit gegenüber dem Trinitrotoluol zum Füllen der Zündschnüre geeigneter, wegen seines höheren Schmelzpunktes und seiner leichten Zersetzlichkeit in geschmolzenem Zustande jedoch schwieriger zu verarbeiten ist, wird neuerdings bei der Herstellung der detonierenden Zündschnüre benutzt [10]). Weiter soll neben dem Tetryl und in Mischung mit diesem Nitroguanidin in Frankreich zur Füllung gebraucht werden [11]). Die äußere Form dieser Zündschnüre soll nicht zylindrisch, sondern

---

1) Vgl. Spaccamela, a. a. O.

2) Compt. rend. **143**, 641 (1906); **144**, 1030 (1907).

3) Vgl. Souder, Bull. amer. min. eng. 1914, p. 2547.

4) Schweiz. Pat. 32446 (1904); Österr. Pat. 27312 (1906); D. R.-P. Nr. 182031 (1904); Amer. Pat. 869219 (1906).

5) D. R.-P. Nr. 180419 (1904); Ann. d. mines [10] **12**, 169 (1907); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 141 (1908); vgl. jedoch Mém. poudr. salp. **15**, 232 (1909/10).

6) Vgl. auch Spaccamela, a. a. O.

7) Vgl. Mallard u. Le Chatelier, Mém. poudr. salp. **2**, 423 (1884—1889); Ann. d. mines [8] **14**, 197 ff. (1888).

8) Kast, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 134 (1913).

9) Mém. poudr. salp. **15**, 232 (1909/10).

10) Vgl. Barthélemy, Mém. soc. ing. civ. de France, November 1910, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 427 (1911); Mém. poudr. salp. **15**, 203 (1909/10).

11) Franz. Pat. 410252 (1909); Barthélemy, VII. intern. Congreß f. angew. Chem., London 1909, Sekt. IIIb, S. 84 (1910).

von ovalem Querschnitt sein. Bei 3 mm Sprengstoffdurchmesser und derselben kubischen Dichte, wie sie die obengenannte Trinitrotoluolzündschnur hat, ist die Detonationsgeschwindigkeit der „Tetryl-Zündschnur" 5100 m/s.

Auch die von Hess[1]) vorgeschlagene in Österreich seit 1887 eingeführte Knallquecksilberzündschnur ist wesentlich verbessert worden[2]). Während man früher eine Füllung benutzte, die aus einer Anzahl von mit einem wässerigen Brei aus Knallquecksilber getränkter Baumwollfäden hergestellt war, und die nach dem Verdunsten des Wassers eine Seele von trockenem Knallquecksilber enthielt, ist die seit 1906 eingeführte „Knallzündschnur M 03"[3]) aus einer Mischung von Knallquecksilber mit 20 Proz. Hartparaffin[4]) derart hergestellt, daß man die feuchte Zündschnur längere Zeit in ein heißes Bad aus geschmolzenem Paraffin eintaucht. Der Sprengstoff ist in Baumwollband eingehüllt, das mit Baumwollgarn umklöppelt ist. Die Hüllen sind paraffiniert und gewachst. Der äußere Durchmesser ist etwa 4,5 mm, der Durchmesser der Sprengstoffschicht 2 mm. Die Detonationsgeschwindigkeit beträgt 5300 m/s. Wegen ihres geringeren Durchmessers und ihrer weicheren Umhüllung ist die österreichische Zündschnur leichter im Gewicht, leichter beweglich und weniger Beschädigungen ausgesetzt, als die französische Zündschnur. Sie führt deshalb auch weniger zu Versagern, zumal die Detonationsübertragung in dem Knallquecksilber-Paraffingemisch besser fortschreitet als im Trinitrotoluol. Während bei der Trinitrotoluolzündschnur in Bleiröhren eine Übertragung der Detonation auf verschiedene Schnüre nur bei inniger Berührung des freigelegten Kernes erfolgt, kann die Übertragung bei der Knallzündschnur durch einfache Verknotung bewirkt werden.

Eine im Militärversuchsamt vom Verfasser untersuchte ähnlich der österreichischen konstruierte Zündschnur holländischen Ursprungs enthielt einen Satz aus 30 Tln. Knallquecksilber und 30 Tln. Paraffin.

Bei der Entzündung durch Flamme brennt die Knallzündschnur ganz langsam mit schwacher Raucherscheinung ohne Geräusch ab. Gegen Schlag und Reibung ist sie sehr unempfindlich, ebenso gegen Wärme. Immerhin ist einige Vorsicht beim Zerschneiden und bei der Einwirkung höherer Temperaturen angebracht, da im ersteren Falle bei unvorsichtiger Behandlung eine Entzündung eintreten kann und im letzteren Falle der Austritt von Paraffin die Empfindlichkeit wesentlich erhöht.

Die Knallquecksilberzündschnur ist also gegen mechanische Einwirkungen und Wärme empfindlicher als die Trinitrotoluolzündschnur,

---

[1]) Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **18**, 393 ff. (1887).

[2]) Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **38**, 115 (1907); Wachtel, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 70, 73, 106 (1907).

[3]) Ergänzungsheft zum technischen Unterricht der k. k. Pioniertruppe, 6. Teil. Wien 1908.

[4]) Brit. Pat. 3238 (1902).

auch ist die Verarbeitung größerer Mengen Knallquecksilber gefährlicher als die Verarbeitung des Trinitrotoluols, doch heben die großen Vorzüge in der praktischen Verwendbarkeit diese geringen Nachteile bei weitem auf [1]).

Zweifellos eignet sich die Knallzündschnur, die die leichter detonierbaren Sprengstoffe (Dynamit) auch ohne Sprengkapsel zündet, zur Verwendung in der Bergwerkstechnik auch in solchen Fällen, wo die französische Zündschnur ohne Erfolg ist [2]).

Man hat auch versucht eine Zündschnur zu konstruieren, die nicht nur als langsam brennende, sondern auch als detonierende zu verwenden ist. So hat Harlé [3]) eine Schwarzpulverzündschnur empfohlen, die im Innern eine Trinitrotoluolzündschnur in Bleiröhre enthält; ferner sind in Italien eingehende Versuche mit einer mit gepulvertem Ballistit gefüllten Bleirohrzündschnur angestellt worden, über die Spaccamela [4]) nähere Angaben gemacht hat. Bei Entzündung durch Flamme soll diese Zündschnur langsam mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 15 mm/s abbrennen, jedoch unter Wasser nur dann, wenn dem Ballistit etwas Schwarzpulver beigemischt ist. In dieser Form brennt 1 m in 4 Minuten ab, während bei der Detonation eine Geschwindigkeit von 5000 m/s erreicht wird.

---

[1]) Vgl. auch Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.“, S. 64.

[2]) Vgl. z. B. Ann. d. mines [8] **14**, 197 (1888); Mallard, ebenda **16**, 23 (1889); Heise, „Sprengstoffe usw.“, S. 151.

[3]) D. R.-P. Nr. 205 287 (1908).

[4]) Rivista art. e gen. **26**, III, 199 (1909); Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **41**, 64 (1910).

D. Feuerwerksstoffe[1]).

Allgemeines. Die Feuerwerksstoffe oder, wie sie gewöhnlich genannt werden, die Feuerwerkssätze, dienen den verschiedensten Zwecken der Feuerwerkerei: als Leuchtsätze für Leuchtfackeln, Signalpatronen, Leuchtgeschosse, Leuchtraketen[2]) und für Blitzlichtpulver in der Photographie; als Rauchsätze für Rauchkörper, als Knall- und Alarmzeichen für militärische und Verkehrsanlagen, als Brandsätze zum Anfeuern von Zündschnüren u. ä., zum Inbrandstecken von Gebäuden usw. im Kriege und schließlich als Mittel zur Herstellung von Lustfeuerwerkskörpern[3]).

Ihrer Zusammensetzung nach sind es meist Sätze aus schwarzpulverartigen Nitrat- oder Chloratmischungen, die in Hülsen aus verschiedenem Werkstoff, besonders Papier, und verschiedener Form eingepreßt, mehr oder weniger langsam abbrennen. Es kommen aber auch einfache brennbare, rauch- und flammengebende Stoffe und Mischungen zur Anwendung. Zur Herbeiführung besonderer Effekte (z. B. zur Erhöhung der Leuchtkraft, zur Flammenfärbung, zur Funken- und Rauchbildung usw.) erhalten sie besondere Zusätze.

Es können also zu den Feuerwerkssätzen auch die oben genannten Zündmittel, namentlich die knallquecksilberfreien Zündsätze, die Zwischenzündpulver und die Sätze für Zündbänder und Zündschnüre gerechnet werden.

Anforderungen[4]). Die Feuerwerkssätze besitzen die chemischen und sprengtechnischen Eigenschaften der genannten Sprengstoffarten; es müssen daher auch dieselben allgemeinen Anforderungen wie an diese gestellt werden. Ein besonderes Haupterfordernis in physikalischer Hinsicht ist aber eine ganz bestimmte Brenndauer. Sie ist wie bei den

---

[1]) Allgemeine Literatur: Ruggieri-Hartmann, „Praktischer Unterricht in der Feuerwerkerei", Quedlinburg und Leipzig 1832; v. Meyer, „Die Explosivkörper usw."; Chalon, „Les explosifs etc.", p. 393.

[2]) Maudry, „Explosive Präparate usw.", S. 134, Wien 1895; Engel, Prometheus **25**, 737 (1914); Techn. Rundschau **21**, 150 (1915); Brähmer, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 235 (1918); Bartels, Indisch militair tijdschrift 1917, p. 425. Über Entwickelung der Kriegsraketen vgl. Kriegstechn. Zeitschr. **18**, 193 (1915).

[3]) Bujard, „Leitfaden der Pyrotechnik", Stuttgart 1899; derselbe, „Die Feuerwerkerei", Berlin und Leipzig 1912 (Sammlung Göschen); derselbe, in „Muspratts Encyklopädie", Bd. 10.

[4]) Über allgemeine Anforderungen an Schwarzpulverbrandsätze für Geschoßzünder vgl. Dolleczek, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 247 (1910).

Treibmitteln von dem Druck und der Temperatur abhängig, unter denen die Verbrennung vor sich geht. Beide, Druck und Temperatur, werden durch äußere Umstände, die bei der Anfertigung, Anordnung und Anwendung der Sätze beachtet werden müssen, beeinflußt; diese sind:

1. chemische Zusammensetzung,
2. Feuchtigkeitsgehalt,
3. Feinheitsgrad der Bestandteile (Korngröße),
4. Innigkeit der Mischung,
5. kubische Dichte,
6. Schichtdicke,
7. Beschaffenheit (Wärmeleitfähigkeit) der Umhüllung,
8. Stärke des Einschlusses (Größe der Ausbrennöffnung, des „Brandloches“).

Durch die ersten vier Punkte wird die theoretische Verbrennungstemperatur, durch die unter 5. bis 7. genannten die Wärmeübertragung und damit die praktisch erreichte Verbrennungstemperatur und schließlich durch den achten Punkt der Druck, unter dem die Verbrennung erfolgt, beeinflußt. Daß der Druck von großer Bedeutung, namentlich für die Zeitzünder der Geschosse, ist, zeigt die Abhängigkeit der Brennzeit dieser Zünder vom Barometerstand und damit von der Höhe der Luftschicht, in der sich das Geschoß bewegt. Auf Grund von besonderen Versuchen kann man annehmen, daß sich für je 1 mm Barometerstand die Brenndauer um 0,1 Proz. ändert, d. h. mit wachsendem Luftdruck kleiner, mit steigendem größer wird [1]). Diese Werte gelten sowohl für den stehenden wie den bewegten (rotierenden) Zünder.

Von ganz besonderem Einfluß auf die Brenngeschwindigkeit ist die chemische Zusammensetzung. Inwieweit die Brennzeit durch diese beeinflußt wird, geht aus der Tabelle XIV hervor [2]).

Tabelle XIV.
Chemische Zusammensetzung und Brennzeit von Zünderpulver.

Ein Zünderpulver aus			besitzt für je 2,6 cm eine Brennzeit von Sekunden:
Salpeter	Schwefel	Kohle	
74,95	24,01	1,04	42,62
74,85	22,61	2,54	22,91
74,76	21,21	3,03	7,21
74,57	18,41	7,02	3,45
74,47	17,01	8,52	2,97
74,38	15,60	10,02	2,76
74,19	12,80	13,01	2,50
74,00	10,00	16,00	2,29

[1]) Über Versuche und Berechnungen vgl. Wolff, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 90 (1919).

[2]) Vgl. auch Dolleczek, a. a. O., S. 273 ff.

Den Einfluß der Korngröße bei einem Zünderpulver aus 75 Proz. Salpeter, 10 Proz. Schwefel und 15 Proz. Erlenholzkohle von 74 Proz. Kohlenstoffgehalt und 0,9 Proz. Feuchtigkeit zeigt die Tabelle XV[1]).

Tabelle XV.

Korngröße und Brennzeit von Zünderpulver.

Korngröße mm	Spezifisches Gewicht	Brennzeit Sek.
0,10 — 0,20	1,67	18,50 ± 0,34
0,20 — 0,40	1,65	18,87 ± 0,31
0,40 — 0,60	1,60	19,92 ± 0,32
0,60 — 0,80	1,59	20,01 ± 0,30
0,80 — 1,00	1,57	19,92 ± 0,435
1,00 — 1,20	1,53	20,20 ± 0,30
1,20 — 1,40	1,48	20,48 ± 0,34

Über den Einfluß der Größe der Ausbrennöffnung auf die Brenndauer gibt Bujard (a. a. O.) an, daß sich eine Verzögerung in der Brennzeit erst geltend mache, wenn die Öffnung unter $^1/_5$ bis $^1/_6$ der lichten Weite der Hülse betrage.

Bei der praktischen Verwertung der vorstehenden Angaben ist aber zu berücksichtigen, daß sich die Werte nicht beliebig auf andere Mischungen übertragen lassen, da der Rückstand wegen der Verschlackung des Brandloches eine Rolle spielt. Es trifft dies besonders auf bewegte Feuerwerkskörper (rotierende Geschosse usw.) zu.

Fabrikation. Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die Mischungen für Feuerwerkssätze sehr sorgfältig und gleichmäßig hergestellt werden müssen. Da es sich aber häufig um sehr empfindliche Sätze handelt, so kann, soweit nicht Schwarzpulver in Frage kommt, das als solches bezogen wird, die Zerkleinerung der Bestandteile nur für sich und die Vermischung nur in kleineren Mengen vorgenommen werden.

Das Zerkleinern geschieht in Kugelmühlen, das Vermischen bei den empfindlicheren Sätzen mit Hilfe gewöhnlicher oder sogenannter Schneckentrommeln, die man in umwallten Arbeitsbuden aufstellt, unter Anwendung von 10 bis 12 kg nicht übersteigenden Mengen; bei den empfindlicheren (Chloratsätzen) in trockenem oder (mit Alkohol) angefeuchtetem Zustand, auf glatten Tischplatten oder in Reibschalen aus Holz oder Papiermasse u. ä. mit Spateln oder mit den Händen, unter Umständen unter Zuhilfenahme von Sieben. Ausnahmsweise wird die Vermischung auch durch Zusammenschmelzen, z. B. beim „Salpeterschwefel“ durch Einrühren des Salpeters in geschmolzenen Schwefel, vorgenommen. Mitunter verwendet man bei empfindlichen Sätzen auch

[1]) Dolleczek, a. a. O., S. 245.

Kipptrommeln, die aus genügender Entfernung mit Seilen von Hand in Bewegung gesetzt werden.

Beim Mischen gebraucht man noch die weitere Vorsicht, den gefährlichsten Bestandteil (Chlorat, Magnesium usw.) zuletzt beizumischen.

Das nasse Mischverfahren ist bei Aluminiumsätzen bedenklich, bei solchen mit Magnesium nicht zulässig.

Die weitere Verarbeitung der Sätze erfolgt durch Ein-„schlagen“ mit Hilfe von Bronze- oder Holzstempeln und Bronzehämmern oder durch Einpressen mit Hilfe von Hand-(Spindel-) oder hydraulischen Pressen in die Hülsen. Das letztere Verfahren ist ausgiebiger und hat den Vorzug, daß die Pressung hinter Schutzmauern vorgenommen werden kann.

Grundstoffe. Die sogenannten Fundamentalsätze der Feuerwerkerei, aus denen die verschiedensten Gemenge hergestellt werden, sind:

1. das Schwarzpulver, das in Form von Korn- oder Mehlpulver verwendet wird,
2. der Salpeterschwefel, ein Gemenge von 75 Tln. Salpeter und 25 Tln. Schwefel,
3. der graue Satz aus 93,5 Tln. Salpeterschwefel und 6,5 Tln. Mehlpulver.

Dazu kommt noch:

4. der Kohlesatz, ein Mehlpulver, dem auf 500 Tle. 6 bis 8 Tle. Kohle zugesetzt sind, und
5. die Anfeuerung, ein mittels Spiritus und mitunter Gummiarabicumlösung hergestellter Mehlpulverbrei, mit dem die aus Baumwollfäden bestehenden Stoppinen (Zündschnüre) oder auch unmittelbar die gepreßten Körper bestrichen werden.

Die Zusammensetzung des Schwarzpulvers entspricht gewöhnlich bei Lustfeuerwerkssätzen dem eines Sprengpulvers, das nach Websky (a. a. O.) aus:

75 Proz. Salpeter,		nach anderen Angaben aus[1]:	60,2 Tln.	Salpeter,
12 „	Schwefel,		18,4 „	Schwefel,
13 „	Kohle,		21,4 „	Erlenkohle

hergestellt ist.

In Frankreich wird solches Sprengpulver, wenn es in der Form von Mehlpulver angewendet wird, mit dem Namen „pulvérin“ bezeichnet. Seine genauere Zusammensetzung ist auf S. 115 angegeben. Sie ist übrigens schon im Jahre 1598 von Boillot[2]) angeführt und auch bei Ruggieri (a. a. O.) erwähnt.

[1]) Bujard, „Leitfaden usw.“, S. 16.

[2]) Boillot, „Modelles artifices de feu et divers instruments de guerre etc.“, Chaumont 1598.

Für Kriegsfeuerwerkskörper benutzt man in Deutschland das „Neue Gewehrpulver 71“ („n. Gew. P. 71“) aus:

76 Proz. Salpeter,
9 „ Schwefel,
15 „ Faulbaumkohle (31 proz.)

und im besonderen für die Satzringe der Geschoßzünder[1]) ein „Zünderpulver“, das ursprünglich als „Schrapnell-Zünderpulver 71“ (Schr. Z. P. 71“) — abgesehen von einer etwas feineren Körnung — wie das „n. Gew. P. 71“ zusammengesetzt war, später aber

74 Proz. Salpeter,
10 „ Schwefel,
16 „ Erlenkohle (25 proz.)

enthielt.

Auch in Italien nimmt man für Zündröhren und für die Verzögerungssätze der Geschoßzünder das dortige Gewehrpulver aus:

75 Proz. Salpeter,
10 „ Schwefel,
15 „ Kohle.

Ähnlich (unter Verwendung von Erlenholzkohle) ist offenbar[2]) auch das österreichische Zünderpulver zusammengesetzt.

Das Mehlpulver wird in der Regel nicht durch Zusammenmischen der Bestandteile, sondern, um eine Gewähr für gleichmäßige Wirkung zu haben, durch Zerreiben von Kornpulver hergestellt.

Die vier Fundamentalsätze bildeten anfangs[3]) für die besonderen Sätze, das sind die raschen und faulen, die Treib-, Funken- und Leuchtsätze, die einzige Grundlage. Erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts kamen bei den Leuchtsätzen noch die Chlorate[4]) als wichtiger Bestandteil hinzu. Dabei ist es vor allem das Kaliumchlorat, das in Form von sogenanntem „Kaliumchloratschwefel“, einer Mischung aus 125 Tln. Kaliumchlorat und 35 Tln. Schwefel (s. auch S. 462) angewandt wird.

Allgemeine Zusammensetzung. Zur Herstellung der Buntfeuer dienen die Alkali-, Erdalkali- und Kupfersalze, insbesondere wasserfreies Natriumcarbonat und -oxalat, Bariumnitrat, -chlorat und -carbonat, Strontiumnitrat, -sulfat und -carbonat, Schwefelkupfer, basisches Kupfercarbonat (Bergblau) und Kupferchlorid für Gelb-,

---

[1]) Über Anforderungen an Zünderpulver und Herstellung in Österreich vgl. Dolleczek, a. a. O., S. 245 ff.

[2]) Vgl. Dolleczek, a. a. O., S. 246.

[3]) Über die früheren österreichischen Pulversätze für Brandröhren vgl. Dolleczek, a. a. O.

[4]) Vgl. z. B. Marchand, Journ. f. prakt. Chem. **55**, 250 (1852).

Grün-, Rot- und Blaufeuer. Strontiumchlorat kommt wegen seiner Hygroskopizität nur ausnahmsweise [1]) in Betracht.

Zur Erzielung helleuchtender sogenannter Brillantsätze werden den Funkensätzen, die aus Mischungen von Salpeterschwefel und Kohle bestehen, Metallspäne aus Eisen, Kupfer, Zink, metallischem und Schwefelantimon [2]), Messing, Porzellanpulver, sowie seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts, nachdem ihre Darstellung billiger geworden ist, Magnesium und Aluminium [3]) beigemischt. Ähnliche Wirkung haben Arsendisulfid (Realgar), seltener Arsentrisulfid (Auripigment) [4]), Zinkamalgam und Braunstein. Weitere Zusätze zur Erhöhung der Leuchtkraft farbiger, insbesondere grüner und blauer Flammen sind Kalomel [5]), Mennige, Chlorammonium und wasserfreier Alaun.

Pikrate werden gleichfalls gebraucht, so Ammoniumpikrat [6]) zur Bereitung farbiger Flammen, Kaliumpikrat (neben Magnesiumpikrat und Salpeter) als geräuscherzeugendes Mittel („Pfeifsand") bei der Herstellung „pfeifender Schwärmer".

Schließlich dienen Harze, wie Mastix und besonders Schellack [7]) und dessen Ersatzstoffe (Kolophonium und Bakelit), sowie Lykopodium, Milchzucker, Lampenruß, Stearin [8]), Holzmehl als Binde- und verbrennungsregelnde Mittel.

Durch den Zusatz der Metalle, namentlich von Aluminium, Magnesium und Zink werden die Sätze leichter entzündlich und in chemischer Hinsicht empfindlich gegen Feuchtigkeit, und zwar macht sich dieser Einfluß schon bei wenig erhöhter Temperatur durch Wasserstoffentwickelung, die zur Knallgasbildung führen kann, bemerklich. Tierische und pflanzliche Fette und Öle begünstigen diese Zersetzung.

Die S. 449 erwähnte Selbstentzündlichkeit der Chloratsätze durch Anwesenheit von Schwefelsäure ist bei den Feuerwerkssätzen in erhöhtem Grade zu befürchten, da außer Schwefel und Schwefelantimon auch andere Zusatzstoffe solche enthalten können, wie dies Dupré [9]) bei Lampenruß und Stearin, sowie bei Kupfersulfat und Kupfersulfid nachgewiesen hat.

---

[1]) Vgl. Bujard, „Leitfaden usw.", S. 64.

[2]) Ruggieri-Hartmann, a. a. O.

[3]) Vgl. Anm. 4, S. 14 u. Weiffenbach, Brit. Pat. 7579 (1898) (Feuerwerk).

[4]) Vgl. Rep. insp. explos. **170** (1905).

[5]) Vgl. u. a. Chem. news **56**, 139 (1887).

[6]) Désignolle u. Castelhaz, Mon. scient. **10**, 713 (1868). Vgl. auch über Verwendung anderer (Erdalkali-) Pikrate Jacobsen, Chem. techn. Rep. (1874), S. 197.

[7]) Vgl. Braunschweiger, Bayer. Ind.- u. Gew.-Bl. 1871, S. 159; Dingl. polyt. Journ. **201**, 178 (1871). Über Verwendung von Schellack neben Nitraten an Stelle von Kaliumchlorat vgl. Jacobsen, Chem. techn. Rep. 1871, II, S. 123 (Holtzsche bengal. Feuer); Kerber, Pyrotechn. Zentralbl. 1878, nach Wagn. Jahresber. **24**, 464 (1878).

[8]) Vgl. Thenius, Dingl. polyt. Journ. **173**, 411 (1864).

[9]) Ann. rep. insp. explos. **6**, 24 (1861)

Rezepte zur Herstellung der Lustfeuerwerkssätze[1]) sind in großer Anzahl in der Literatur angegeben; weniger bekannt sind die Sätze der Kriegsfeuerwerkerei[2]), sie sind daher nachstehend beschrieben.

1. Leuchtstoffe.

Die Leuchtsätze dienen allgemein zur Herstellung von Lustfeuerwerkskörpern, militärischerseits aber zur Herstellung von Leuchtfackeln, d. h. Beleuchtungskörpern, die zur Erleuchtung des Glacis, des gedeckten Weges und der äußeren Grabenwand bei der Verteidigung von Festungen ausgeworfen werden, sowie von Leuchtsternen, die zum Signalgeben, zum Kenntlichmachen der Geschoßflugbahn oder zum Beleuchten der Artillerieziele bei Nacht aus der Leuchtpistole oder in Geschossen, Abwurfbomben, Raketen eingesetzt verschossen werden.

Die Leuchtfackeln bestehen aus Metall-(Zinkblech-)hülsen, in die der Satz schichtenweise eingepreßt oder in Form eines in Papier eingehüllten Preßzylinders eingesetzt wird. Die Zündschicht („Anfeuerung") besteht aus nicht verdichtetem Mehlpulver und Leuchtsatz. Früher verwendete man zum Beleuchten der Umgebung auf kurze Entfernungen sogenannte „Feuerballen", d. s. mit langsam brennendem Schwarzpulversatz gefüllte Beutel, die mit Brandröhren gezündet wurden. Die Leuchtsterne sind für sich gepreßte, meist in Papp-, Zink- oder Aluminiumhülsen eingesetzte Körper. Für die Leuchtpistole werden sie in Patronenhülsen aus Messing oder Pappe, die eine kleine Schwarzpulverladung erhalten, für Geschosse usw. innerhalb der Sprengladung untergebracht. Größere Körper werden mitunter, um sie länger in der Luft schwebend zu erhalten, mit einem Fallschirm versehen.

a) Ältere deutsche Mischungen:

	Antimonleuchtsatz		Leuchtfackelsatz	
Kalisalpeter	70,0	„Brandsatz"	70,8	„Grauer Satz"
Schwefel	21,1		22,8	
Kohle	2,4		0,9	
Schwefelantimon	6,5		5,5	

[1]) Vgl. Winkelblech, Polyt. Zentralbl. **16**, 1405 (1850); **17**, 107 (1851); Dingl. polyt. Journ. **119**, 208 ff. (1851); Kern, Chem. news **34**, 139 (1876), sowie Anm. 7, S. 465; ferner an allgemeiner Literatur: Websky, „Die Lustfeuerwerkskunst", 8. Aufl., bearbeitet von Giesl v. Gieslingen, Wien, Pest, Leipzig 1891; Eschenbacher, „Die Feuerwerkerei", ebenda 1897; Falbesoner, „Lustfeuerwerkerei", Wien u. Leipzig 1909; Gelingsheim, „Die moderne Kunstfeuerwerkerei", Stuttgart 1913.

[2]) Vgl. Scherers nord. Ann. d. Chem. **2**, 21, nach Dingl. polyt. Journ. **6**, 1 (1821); (bezüglich der Congreveschen Raketen vgl. auch Ruggieri-Hartmann, a. a. O., S. 131); Weaver, „Notes etc.", p. 59. Über Patentzusammenstellung vgl. Oelker, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 145 ff. (1916).

	Magnesiumleuchtsatz mit Schwefel	Magnesiumleuchtsatz ohne Schwefel	Aluminiumleuchtsatz[1])
Barytschwefel: Bariumnitrat	64,8	71	63,7
Barytschwefel: Schwefel	16,2	—	15,9
Magnesium- oder Aluminiumpulver	19,0	23	20,4
Schellack	—	6	—

	Roter Satz	Grüner Satz
Kaliumchlorat	61,3	—
Bariumchlorat	—	66,7
Strontiumoxalat	20,9	—
Kalomel	3,5	22,2
Milchzucker	7,0	—
Schellack	7,0	11,1
Lampenschwarz	0,3	—

	Weißer Magnesiumfackelsatz	Roter Magnesiumfackelsatz
Bariumnitrat	83,6	—
Strontiumnitrat	—	78,0
Strontiumchlorat	—	3,0
Magnesiumpulver	2,4	3,0
Schellack	9,3	8,0
Kolophonium	4,7	8,0

b) Neuere deutsche Mischungen:

Während des Krieges 1914 bis 1918 wurden die Sätze in ihrer Zusammensetzung möglichst vereinfacht durch Weglassung der schwer erhältlichen Stoffe, wie Kalomel und Milchzucker, unter Ersatz des Schellacks durch andere organische Klebestoffe wie Bakelit u. ä. Man erhielt so als Sätze für Leucht- und Signalsterne, die aus der Leuchtpistole verschossen werden:

	Weiß	Rot	Grün	Gelb
Kalisalpeter	—	—	—	28,2
Bariumnitrat	65,0	—	—	—
Kaliumchlorat	—	65,0	—	—
Bariumchlorat	—	—	86,0	—
Natriumoxalat	—	—	—	28,2
Strontiumoxalat	—	26,0	—	—
Aluminiumpulver	19,9	—	—	—
Magnesiumpulver	—	—	—	42,2
Schwefel	12,6	—	—	—
Harz oder Schellackersatz	2,5	9,0	14,0	1,4

[1]) Seit 1897 an Stelle des Magnesiumleuchtsatzes eingeführt.

Diese Sätze werden in alkoholfeuchtem Zustand verpreßt; ihre Zusammensetzung ist nicht feststehend; es kommen vielmehr erhebliche Abweichungen vor.

c) Andere Mischungen.

Ähnlich zusammengesetzt, wie der ältere deutsche „grüne Satz“, war ein Satz, der in England im Königl. Laboratorium in Woolwich hergestellt wurde[1]). Er enthielt statt Bariumchlorat Bariumnitrat neben Kaliumchlorat und Schwefel:

20,4	Proz.	Kaliumchlorat,
50,9	„	Bariumnitrat,
15,3	„	Schwefel,
10,2	„	Kalomel,
2,4	„	Holzkohle,
1,2	„	Schellack.

Während des Krieges wurde von englischer und französischer Seite in Leuchtgranaten ein Satz angewendet, der in zylindrische Körper gepreßt oder in kleine, am Boden des Geschoßes angebrachte Beutel eingefüllt war und mit geringen Schwankungen aus

66	Proz.	Bariumnitrat,
30	„	Magnesium,
4	„	Schellack u. ä.

bestand.

Ein anderer englischer für dieselben Zwecke benutzter Satz enthielt:

20	Proz.	Ammonsalpeter,
8	„	Trinitrotoluol,
72	„	Aluminium,

während ein Infanterieleuchtspurgeschoß (s. auch S. 473) mit einem solchen aus Bariumnitrat, Bariumsuperoxyd, Magnesium und einem organischen harzartigen Stoff gefüllt war, ein Artilleriegeschoß in einer Leuchtspurhülse am Boden („night tracer“) eine Schwarzpulvermischung aus

40	Proz.	Kalisalpeter,
23	„	Schwefel,
20	„	Kohle,
17	„	Magnesium

enthielt.

---

[1]) Vgl. Chem. news **56**, 139 (1887). Über die (qualitative) Zusammensetzung anderer englischer Leuchtsätze vgl. Thomson, Rep. insp. explos. **152** (1902).

Auch russische im Weltkriege vielfach verwendete Infanteriegeschosse [1]) enthielten häufig für denselben Zweck eine Mischung, die starke Leuchtwirkung, aber keine brisante Sprengwirkung besaß und aus

34,5	Proz.	Trinitrotoluol,
7,5	„	Kaliumchlorat,
58,0	„	Aluminium

bestand.

Russische und französische Leuchtkörper bestanden aus:

Bariumnitrat	78	70	65	Proz.
Kalisalpeter	—	—	6	„
Aluminium	11	25	25	„
Schellackartigen Klebemitteln .	11	5	4	„

Derartige Leuchtstoffe zeigen neben ihrer Leuchtwirkung auch starke Rauchbildung; sie werden daher häufig als Rauchkörper in wenig abgeänderter Zusammensetzung (s. S. 472) benutzt.

d) Blitzlichtpulver.

Zu den Leuchtsätzen gehören auch die Blitzlichtpulver [2]) für photographische Zwecke. Sie bestanden ursprünglich aus zündsatzartigen Chloratmischungen [3]), weiterhin aus Kaliumchlorat-Magnesiummischungen. Später benutzte man an Stelle des Kaliumchlorats das weniger gefährliche Kaliumperchlorat [4]). Eder und Valenta (a. a. O.) empfehlen eine Mischung aus

1	Tl.	Magnesium
0,75 bis 1	„	Kaliumpermanganat.

Bei ihren Versuchen stellten sie fest, daß die theoretische Mischung aus 1 Tl. Magnesium und 3 Tln. Permanganat für eine gute photochemische Wirkung zu schnell verbrennt [5]). Ferner wurden noch Mischungen mit Bariumsuperoxyd und Mangansuperoxyd [6]), die keinen belästigenden Rauch und solche mit Oxyden, Carbonaten und Sulfaten [7]), auch mit Kaliumpersulfat [8]), die verhältnismäßig wenig Rauch entwickeln

---

[1]) Über die Konstruktion dieser Geschosse vgl. Neumann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 5, Fig. 2 (1919).

[2]) Vgl. Eder, „Handbuch der Photographie", S. 517 u. 539 ff. Halle 1912,

[3]) Vgl. Gaudin u. Delamarre, Franz. Pat. 23 697 (1855).

[4]) Vgl. Müller, „Bedeutung u. Verwendung des Magnesiumlichts in der Photographie", Weimar 1889; Eder u. Valenta, Photogr. Korresp. **28**, 511 (1891); Schnauss, Neueste Erfindungen u. Erfahrungen **20**, 104 (1893).

[5]) Über Prüfung vgl. Novak, Photogr. Korresp. **44**, 388 (1907).

[6]) D. R.-P. Nr. 136 313 (1901).

[7]) Oxyde und Carbonate: D. R.-P. Nr. 133 690 (1900); Carbonate und Sulfate: D. R.-P. Nr. 101 528 (1899); Nr. 111 155 (1898); Nr. 205 499 (1904).

[8]) v. Janko, Photograph. Rundsch. **10**, 28 (1896).

und schließlich mit Nitraten[1]), insbesondere solchen der seltenen Erden[2]), die neben geringer Rauchentwickelung besonders lichtstark sind, für diese Zwecke empfohlen. Durch Zusatz flammenfärbender Metalle hat man versucht[3]), orthochromatisches Licht zu erzeugen.

2. Knallstoffe.

Als Kanonenschläge zur Nachahmung des Artilleriefeuers im Manöver oder für Scheinstellungen im Kriege, und für Lustfeuerwerk werden durch Zündschnur entzündliche Sprengstoffe, wie Schwarzpulver, feinkörnige oder poröse rauchlose (Manöver- und Jagd-)Pulver[4]) in mit Bindfaden umwickelten und verleimten Beuteln, Pappschachteln oder Blechbüchsen verwendet. Zur Nachahmung des Geschützrauchs wird der Rauch (s. S. 471) gefärbt.

Für die Eisenbahnknallsignale, die auf die Schienen aufgelegt werden, um Eisenbahnzüge zum Halten zu veranlassen, werden lose leuchtsatzähnliche Gemische in Büchsen aus dünnem Blech oder — wegen der Sprengstücke[5]), die die Umgebung gefährden — aus Celluloid u. ä. eingeschlossen. Da sie unter dem festen Einschluß explosionsartig abbrennen, erzeugen sie neben der Lichtwirkung einen starken Knall. Sie können aus Mischungen von Aluminium oder Magnesium mit Barium- oder Kaliumnitrat[6]) und auch aus Chloratmischungen (Kaliumchlorat und Schwefelantimon usw.) bestehen. Ähnlich zusammengesetzt sind die Nebelsignale, die auf hoher See verwendet werden.

3. Rauchstoffe.

Die Rauchentwickler[7]) dienen als gepreßte Körper in die Sprengladung eingebettet zu Standortsbezeichnungen, namentlich zur Feststellung der Sprengpunktslage von Artilleriegeschossen bei Tag oder in eine besondere Kammer des Geschosses eingebracht als langsam abbrennende Mischungen in Verbindung mit den Leuchtsätzen (s. S. 466) bei

---

[1]) Eder u. Valenta, a. a. O.; Lainer, Jahrb. f. Photogr. u. Reprod. **13**, 313 (1899) (Ammonnitrat).

[2]) D. R.-P. Nr. 158 215 (1903).

[3]) D. R.-P. Nr. 201 285 (1904).

[4]) Für Italien vgl. Kriegstechn. Zeitschr. **3**, 113 (1900).

[5]) Vgl. Bruneau, Mém. poudr. salp. **6**, 217 (1893); Zigall, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **30**, 455 (1899); Hess u. Grotowski, ebenda **32**, 612 (1901).

[6]) Vgl. Zigall, a. a. O.; Ross, Amer. Pat. 1 059 214; 1 059 767; 1 059 768 (1913); 1 094 596 (1914).

[7]) Vgl. Häussermann, „Sprengstoffe usw.“ S. 16; Wille, „Waffenlehre“, 3. Ergänzungsh., S. 4 und 4. Ergänzungsh., S. 49; Goebel, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **2**, 187 (1907); über Zusammenstellung der Patente vgl. Oelker, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 145 ff. (1916).

„Rauch"- und „Leuchtspurgeschossen" zur Kennzeichnung der Geschoßflugbahn; oder in Verbindung mit den Knallsätzen (s. S. 470) zur Nachahmung des Geschützfeuers; oder schließlich in größerer Menge verdampft und abgebrannt zur Verschleierung und Einnebelung von Stellungen [Nebeltöpfe[1]) usw.]. Früher verlangte man von den Rauchsätzen auch, daß sie eine belästigende Wirkung auf die Atmungsorgane ausüben sollten („Stanksätze"). So bestanden die sogenannten Brandröhren („Brander"), die zum Ausräuchern von Festungswerken dienten, aus unter starkem Druck mit einem schwefelhaltigen Schwarzpulversatz (20 Tle. Schwefel und 80 Tle. Schwarzpulver) geladenen Metallhülsen. Heute verwendet man für diese Zwecke viel wirksamere chemische Stoffe (s. S. 97).

Als Rohstoffe kommen in Frage in erster Linie roter[2]) und gelber Phosphor, dann Schwefelsäureanhydrid[1]), ferner Antimon[3]), Arsen[4]), und seine Sulfide[5]), Magnesium[6]), Zink-[7]) und Bleiverbindungen[8]), Schwefel, Schwarzpulvermischungen[9]) mit Zusätzen der genannten Metalle, sowie von organischen Chlorverbindungen, und schließlich für gefärbten Rauch, Ruß, kohlenstoffreiche Verbindungen (Naphthalin, Anthracen, Pech usw.), feinverteiltes Eisenoxyd, Cadmiumverbindungen und organische Farbstoffe[10]) der verschiedensten Art. Zur besseren Verbrennung namentlich der schwerer verbrennlichen Metalle werden Sauerstoffträger, wie Kalisalpeter[11]), Mennige (s. oben) usw. beigemischt.

Zur Notwendigkeit wird die Anwendung der Geschoßrauchentwickler bei den Ersatzsprengstoffen für Pikrinsäure und Trinitrotoluol, wie Schneiderit, Ammonal usw., die bei der Detonation wenig Rauch bilden.

In Deutschland waren sie schon im Frieden zugleich mit der Pikrinsäure, die bei der Detonation im Gegensatz zum früher verwendeten Schwarzpulver einen dunklen auf größere Entfernungen schwerer erkennbaren Rauch entwickelt, für Feldartilleriegeschosse in Form von gepreßten Phosphor-Paraffinmischungen, die in Pappbüchsen eingesetzt waren, allgemein eingeführt.

---

[1]) Vgl. Svensk artilleritidskrift 1918, nach Kriegstechn. Zeitschr. **21**, 198 (1918).

[2]) Vgl. Häussermann, a. a. O., S. 16; D. R.-P. Nr. 71 585 (1892).

[3]) v. Blittersdorf, Art. Monatsh. Juli-Dez., 56 (1908) (Phosphorantimon).

[4]) D. R.-P. Nr. 288 959 (1915).

[5]) Vgl. u. a. Berckholtz, D. R.-P. Nr. 298 569 (1914).

[6]) Vgl. für Rußland: Schmalz, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 263 (1912).

[7]) Schou, D. R.-P. Nr. 14 076 (1902).

[8]) Vgl. u. a. D. R.-P. Nr. 312 310 (1917).

[9]) Für Norwegen vgl. Berger, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 169 (1906).

[10]) Haas, D. R.-P. Anm. Kl. 78 d, H. 25 629 (1901); Schnitzler, D. R.-P. Nr. 235 830 (1910).

[11]) Vgl. u. a. D. R.-P. Nr. 288 959 (1915).

Auch in Belgien wurden sie bei Macaritgranaten gebraucht. Ferner wurde in den französischen 7,6 cm-Schneiderit-Granaten eine solche Mischung (86 bis 88 Proz. roter Phosphor und 14 bis 12 Proz. Paraffin) benutzt.

Englische Geschosse enthielten gleichfalls Rauchentwickler, die neben der Rauch- noch Leuchtwirkung besaßen. Die Sätze waren in Beutel eingefüllt über dem Geschoßboden angebracht. Ihre Zusammensetzung war:

32 Proz. Kalisalpeter,
31 „ Kaliumperchlorat,
37 „ Aluminium.

Ein französischer Rauch- und Leuchtsatz enthielt:

68 Proz. Kalisalpeter,
6 „ Schwefel,
26 „ Aluminium.

Ein deutscher Rauchentwickler für Geschosse bestand aus:

38 bis 33 Proz. Kalisalpeter,
7 „ Schwefel,
55 „ 60 „ Zinkstaub.

Ein russischer Rauchsatz zur Einnebelung von Stellungen war aus:

35 Proz. Naphthalin,
10 „ Kohle,
55 „ Kaliumchlorat

zusammengesetzt. Die dazu verwendete Zündmasse (Anfeuerung) war ähnlich beschaffen; sie enthielt nur auf Kosten der anderen Bestandteile etwas mehr Kaliumchlorat:

20 Proz. Naphthalin,
6 „ Kohle,
74 „ Kaliumchlorat.

Deutsche derartige Rauchsätze enthielten im wesentlichen Schwefelsäureanhydrid.

Englische Rauchkerzen („smoke candles“) bestanden aus einer Mischung von Schwefel oder Schwefelantimon mit Salpeter. Rauchbüchsen („single smoke cases“) enthielten eine Mischung von Schwarzpulver mit Teerdestillationsrückständen oder („Typ S“) eine Mischung von

50 Proz. Salpeter,
40 „ Kohle und Pech,
10 „ Schwefel,

englische Rauchraketen eine solche aus

35 Proz. Kalisalpeter,
53 „ Arsensulfid (Realgar),
12 „ metallischem Arsen.

Besonders aber verwendeten die Engländer zur Rauchentwickelung in großen Mengen gelben und roten Phosphor. Jener war in der Regel in die Geschosse, Minen und Handgranaten unmittelbar eingegossen, dieser eingestopft. Die Granaten hatten die Bezeichnung „Fumite"-Granaten. Auch Gemische von Phosphor mit Tetrachlorkohlenstoff, Zinntetrachlorid und Ammoniak, von chlorierten Kohlenwasserstoffen, Zinkverbindungen und Kaliumchlorat wurden benutzt. Die Phosphormischungen erzeugten neben der Rauch- auch Brandwirkung (s. S. 477).

In etwas abgeänderter Form wurde der S. 468 genannte Magnesiumleuchtsatz für Infanterieleucht- und -rauchspurgeschosse verwendet. Er enthielt in diesem Fall:

55 Proz. Bariumnitrat,
35 „ Magnesium,
10 „ Schellack,

während für ebensolche Artilleriegeschosse von den Franzosen ein langsam brennender Satz verwendet wurde, der aus einer Art von Thermit, nämlich

20 Proz. Magnesium,
80 „ Mennige

zusammengesetzt war.

Zur Luftschiff- und Flugzeugbekämpfung gebrauchten die Engländer Infanteriegeschosse mit sichtbarer Flugbahn. Sie enthielten gelben Phosphor.

Gefärbten Rauch erzeugten die Österreicher bei Schrapnells dadurch, daß sie die Kugeln mit feinverteiltem Eisenoxydhydrat festlegten. Auch die russischen S. 477 beschriebenen Brandschrapnells enthielten zu demselben Zweck im oberen Teil kleine Beutel, die mit Eisenoxyd gefüllt waren.

4. Brandstoffe.

Als Brandstoffe, die für sich angewendet oder in Geschossen [1]) und Abwurfbomben [2]) in kompakter Masse oder in Form von meist zylindrischen Körpern festgelegt durch eine Schwarzpulverladung während des Fluges oder beim Aufschlag gezündet und brennend ausgestoßen werden und Gebäude, Munitionslager, Luftschiffe [3]), Flugzeuge [4]) usw. in Brand setzen sollen, wurden früher [5]) Schwarzpulversätze mit einer

---

[1]) Vgl. u. a. Darapsky, Dingl. polyt. Journ. **178**, 279 (1865); Rusch, Mitt. a. d. Geb. d. Seew. **34**, 564 (1906); Courvoisier, La science et la vie 1917, p. 234; Eriksson, Prometheus **28**, 352 (1917).

[2]) Vgl. Stettbacher, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 227 (1917).

[3]) Vgl. Engel, Prometheus **22**, 8 (1911).

[4]) Über Patentzusammenstellung vgl. Oelker, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 472 (1912); **8**, 54 (1913); **9**, 377 u. 404 (1914).

[5]) Vgl. v. Meyer, „Die Explosivkörper usw.", S. 124; Maudry, „Explosive Präparate usw.", S. 137.

Beimischung von Schwefel, Harz, Werg usw. angewendet. So besteht der Brandsatz für die deutschen „Pillenlichte“, die zum Entzünden von Zündschnüren und anderen Feuerwerkskörpern und leicht entzündlichen Stoffen im Freien dienen, aus:

74,8 Proz. Kalisalpeter,
22,6 „ Schwefel,
2,6 „ Kohle,

ein österreichischer Satz für Brandgeschosse aus:

28,7 Proz. Kalisalpeter,
17,2 „ Schwefel,
23,1 „ Teer,
2,3 „ feingeschnittenem Hanf,
17,2 „ Mehlpulver,
11,5 „ gekörntem Schwarzpulver,

ein russischer in 15 cm-Graugußgranaten eingepreßter Satz aus:

53 Proz. Kalisalpeter,
42 „ Schwefel,
5 „ Kohle,

ein weiterer russischer in zylindrische Messinghülsen für Brandschrapnells eingefüllter Satz aus:

80 Proz. Kalisalpeter,
20 „ Asphalt.

Als Zündung dienten im letzteren Fall Schwarzpulverstoppinen die durch die Mitte der Körper durchgeführt waren und ihrerseits schichtenweise durch Schwarzpulverkartuschen, im unteren Teil außerdem durch nitrierte Baumwollreste in Brand gesetzt wurden.

Ein russischer „Brander“ war mit einem Satz aus

70,5 Proz. Kalisalpeter,
17,0 „ Schwefel,
12,5 „ Kohle

geladen, während ein englischer in paraffinierte Baumwollstoffbeutel eingefüllter Brandsatz mit Stoppinenzündung im Innern aus:

58 Proz. Kalisalpeter,
9 „ Schwefel,
10 „ Kohle,
23 „ Paraffin

zusammengesetzt war.

Solche Mischungen, zu denen auch die S. 478 erwähnten Anfeuerungen gehören, sind aber nur bei leicht brennbaren Gegenständen (Heuschobern usw.) wirksam, so daß sie vor den gewöhnlichen Schwarzpulverschrapnells und den Brisanzgeschossen [1]), die in Häusern schon

[1]) Vgl. Rollinger v. Rolleg, Schuß u. Waffe 1, 587 (1908).

wegen der vorhandenen Feuerstellen bereits eine gewisse Brandwirkung haben, nur geringe Vorzüge besitzen. Man hat den Schwarzpulversätzen daher zur Erhöhung der Verbrennungstemperatur Magnesium und Aluminium beigemischt, wodurch sie den oben erwähnten Leucht- und Rauchstoffen in der Zusammensetzung nahe kommen.

Ferner wurden im Laufe der Zeit vielfach Vorschläge zur Verwendung selbstentzündlicher Stoffe, wie Phosphorcalcium, Phosphor in Schwefelkohlenstofflösung, Terpentinölmischungen, Natrium [1]) usw., gemacht. Aber auch diese Stoffe sind wenig wirksam, weil sie wegen ihrer flüssigen Form beim Aufschlag zerstäuben oder unter dem festen Einschluß zu rasch abbrennen, oder — wie das Natrium — wegen der Schlackenbildung bald erlöschen.

Ausgedehnte Verwendung haben dagegen die Goldschmidtschen aluminothermischen Gemische [2]) von Aluminium und Magnesium mit Metalloxyden und Metallsalzen in den verschiedensten Zusammensetzungen gefunden. Diese Gemische besitzen, weil sie keine oder wenig Gase entwickeln und daher unter geringem Wärmeverlust abbrennen, weil sie vollkommen handhabungssicher sind und weil sie sich in ihrer Brennzeit durch die Korngröße ihrer Bestandteile und durch Zusammenpressen beliebig modifizieren lassen, eine sehr gute Wirkung.

Auch Mischungen von Metallpulvern (Aluminium) mit Schwefel [3]) hat man für Brandzwecke vorgeschlagen.

Als Nahkampfmittel hat man neuerdings im Kriege Brandstoffe angewandt und sie mit Hilfe von „Flammenwerfern“ [4]) in brennendem Zustand verspritzt oder in Wurfminen (England) fortgeschleudert. Man hat damit auf die Anwendungsart des „griechischen Feuers“ zurückgegriffen. Für solche Zwecke werden Peche, Harze, Teeröle usw. in organischen Stoffen aufgelöst, sowie Rohpetroleum verwandt.

Von allen diesen Vorschlägen sind unter anderen folgende praktisch zur Ausführung gekommen:

In Deutschland wurden im Kriege Brandgeschosse verwendet, die zylindrische Körper aus Celluloid enthielten. Die Körper wurden zuerst mit gelbem Phosphor gezündet, in den sie eingebettet waren, später erhielten sie nach einer Ausführung des Verfassers einen Überzug aus einem träge brennenden Schwarzpulversatz als Anfeuerung.

---

[1]) Vgl. v. Meyer, „Die Explosivkörper usw.“, S. 125. D. R.-P. Nr. 298089 (1915); 298957 u. 298958 (1915) (Zusatz von Sauerstoffträgern und Hülle von verbrennlichem Metall).

[2]) Vgl. auch Schliephake, D. R.-G.-M. Nr. 319674 (1907); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 57 (1912); Tilschkert, ebenda **6**, 403 (1911); ferner Mem. de artill.. 1913, p. 226.

[3]) Vgl. Kriegstechn. Zeitschr. **16**, 88 (1913).

[4]) Fiedler, D. R.-P. Nr. 256286 (1909) u. 310148 (1918); über Geschichtliches vgl. Houlgard, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **11**, 339 (1916), Neumann, ebenda **14**, 105 (1919).

Französische Brandkörper[1]) bestanden aus zusammengerollten mit Salpeterlösung und Teer getränkten Baumwollstoff-(Cretonne-) und Mousselin-Streifen, zwischen denen ein Schwarzpulverbrandsatz eingebettet war; die dabei entstandenen Päckchen waren mit Messing- oder Kupferdraht verschnürt. Im Innern der Päckchen waren Stoppinen als Anfeuerung angebracht. Die Brandkörper waren entweder in Brandschrapnells eingesetzt oder zusammen mit Phosphor-Schwefelkohlenstofflösung in Geschosse eingefüllt. Statt der Brandpäckchen wurden mitunter auch Filmrollen benutzt. Außerdem wurden in Abwurfbomben ein Nitrocellulosestreifenpulver von großen Abmessungen (etwa 5 cm Breite und $^1/_2$ cm Dicke) als Brandkörper gebraucht.

Auch als Zündschnuranzünder kann rauchloses (Nitroglycerin-) Pulver verwendet werden.

Ein englischer Brandsatz aus einer Abwurfbombe enthielt:

37,5 Proz. Bariumnitrat,
3,0 „ Kohle,
26,5 „ Aluminium,
23,0 „ schellackartiges Klebemittel;

ein Brandpfeil einen Satz aus:

65 Proz. Kalisalpeter,
9 „ Kohle,
26 „ Aluminium.

Ein russischer „Brandstifter“ bestand aus einer oben und unten mit Naphthalin abgedichteten Holzfournierröhre, die die Form eines Hohlzylinders hatte und mit einem Brandsatz aus

56 Proz. Bariumnitrat,
10 „ Kalisalpeter,
14 „ Schwefel,
20 „ Aluminium

gefüllt war. Die innere Höhlung war mit Packpapier ausgekleidet, das mit Kaliumchlorat und Naphthalin getränkt war. In der Höhlung wurde vor dem Gebrauch eine dünne mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Glasröhre mittels kleiner Korkstopfen festgelegt. Beim Aufwerfen des Brandstifters auf einen harten Gegenstand zerbrach die Glasröhre und ihr Inhalt brachte bei Berührung mit der Kaliumchloratmischung den Brandsatz zur Entzündung.

Eine russische Abwurfbrandbombe in Papphülle enthielt als Brandsatz eine Mischung aus 87 Proz. Kalisalpeter und 13 Proz. Kohle, als

---

[1]) Vgl. Gruardet, „Cours des sciences appliquées aux arts militaires“, Paris 1902; Manuel à l'usage des sous-officiers etc., p. 158. Paris 1912.

Zündmischung in einer größeren Flasche eine Lösung von gelbem Phosphor in Schwefelkohlenstoff und in zwei kleineren Flaschen rauchende Salpetersäure.

Offenbar gleichfalls zur Erhöhung der Brand-(und Leucht-)wirkung waren die Bleikugeln in russischen Schrapnells vielfach mit Magnesium- und Aluminiumpulver festgelegt.

Franzosen verwendeten als Brandgeschoß- und Brandbombenfüllung [1]) Stücke von gelbem Phosphor, die durch eine nicht gefrierende Flüssigkeit (Melasselösung, Petroleum u. a.) vor der Oxydation durch den Luftsauerstoff im Geschoß geschützt waren. Die Geschosse besaßen außerdem starke Rauchwirkung (s. S. 473). In die Handgranaten war der Phosphor, wie bei den englischen Rauch-(Fumite-)Granaten (s. S. 473), unmittelbar eingegossen. Zum Teil war er neben Teeröl u. a. in Schwefelkohlenstoff gelöst.

Thermitmischungen wurden in ausgedehntem Maße angewandt:

So enthielten deutsche Abwurfbomben im inneren Teil schwach gepreßtes mit Braunstein versetztes Thermit, im äußeren Benzol [2]). Da das Benzol durch einschlagende Infanteriegeschosse zur Entzündung kam, wurde es später auf Vorschlag des Verfassers durch Naphthalin ersetzt. Ähnlich beschaffen waren vom Verfasser konstruierte Brandminen.

Russische 7,6 cm-Geschosse, die in großen Mengen verschossen wurden, enthielten im äußeren Teil loses Thermit aus

85 Proz. Eisenoxyd,
15 „ Aluminium,

im inneren Teil, in eine Zinkblechbüchse eingeschlossen, gepreßtes Thermit, das folgendermaßen zusammengesetzt war:

21 Proz. Eisenoxyd,
13 „ Aluminium,
44 „ Bariumnitrat,
6 „ Kaliumnitrat,
12 „ Magnesium oder Eisen,
4 „ Bindemittel.

Englische Abwurfbomben enthielten einen ganz ähnlichen Satz aus

50 Proz. Eisenhammerschlag,
24 „ Aluminium,
26 „ Bariumnitrat,

---

[1]) Vgl. auch Wellenstein, Chem.-Ztg. **40**, 9 (1916).
[2]) Vgl. Stettbacher, a. a. O.

eine englische 10,5 cm-Wurfmine eine Mischung aus

76 Proz. Eisenoxyd,
22 „ Aluminium,
2 „ Kieselsäure (als Verunreinigung)

und in einem inneren Zylinder den Zündsatz aus

50 Proz. Magnesium,
50 „ Kaliumperchlorat.

Auch englische 13,6 cm-Geschosse („Anti-Zeppelins") enthielten um eine vermutlich mit Schwarzpulver gefüllte Kammerhülse herumgelagertes Thermit, in dessen unterem Teil an verschiedenen Stellen die übliche Zündmischung aus Magnesiumsatz angebracht war. Der Boden der Geschosse war ohne Verschraubung eingesetzt und wurde bei der Zündung herausgestoßen, so daß die glühende Thermitmasse ausfließen konnte.

Schließlich enthielten französische Handbrandbomben und italienische Fliegerbrandpfeile [1]) gleichfalls Thermit.

Die von den verschiedensten Seiten zur Erhöhung der Brennbarkeit des Thermits gemachten Zusätze (Braunstein, Bariumnitrat, Bleisuperoxyd usw.) sind übrigens nicht erforderlich und wegen der dabei auftretenden Gasentwickelung für die Wirkung nachteilig. Auch sehr stark durch Zusammenpressen verdichtetes Thermit läßt sich, wie Verfasser durch eingehende Versuche festgestellt hat, entzünden und brennt ohne zu Verlöschen weiter, wenn man nur eine geeignete Anordnung (Laborierung) und Anfeuerung (s. S. 479) verwendet.

5. Anfeuerungen.

Als Anfeuerungen werden außer dem S. 463 genannten alten Satz, der auch auf die Feuerwerkskörper unmittelbar aufgestrichen wird, und dem Satz für Pillenlichte (s. S. 474) verwendet:

Satzröhrchen, d. s. mit Brandsatz (s. S. 466) gefüllte Papier- usw. [2]) Hülsen, die auch, ebenso wie stark gepreßte Schwarzpulverkörner, zur Verzögerung der Zündübertragung dienen, und die S. 463 erwähnten Stoppinen, die als sogenanntes Leitfeuer und als sogenannte Ludelfäden in Papierhülsen eingezogen sind; ferner

Lunten, mit heißer Bleinitrat- oder Bleiacetat- und Kaliumchromatlösung getränkte geflochtene Baumwollstricke;

Schießwollzündschnüre aus Strähnen locker geflochtener nitrierter Baumwolle;

Pyropapier aus mit Anfeuerungssatz bestrichenem oder nitriertem Löschpapier (Nitropapier) und

Rauchloses Pulver in Streifenform.

---

[1]) Vgl. Neumann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 435 (1918).
[2]) Über Celluloid vgl. D. R.-P. Nr. 299080 (1916).

Außer Schwarzpulversätzen und Nitrocellulose werden aber für bestimmte Zwecke auch andere Mischungen verwendet, so in Deutschland für Leuchtsätze eine Mischung aus:

30 Proz. Barytsalpeter,
30 „ Kalisalpeter,
26 „ Magnesium,
13 „ 60 proz. Faulbaumkohle,
1 „ Schellack,

in Frankreich für das S. 473 erwähnte Artillerierauchspurgeschoß eine Mischung aus:

76 Proz. Kalisalpeter,
13 „ Schwefel,
11 „ Schwefelantimon.

Für die Thermitmischungen nimmt man den üblichen „Zündkirschen"-Satz aus Bariumsuperoxyd und Magnesium oder Aluminium, doch sind nach Versuchen des Verfassers auch langsam brennende Schwarzpulversätze mit Aluminiumzusatz, die vor dem Zündkirschensatz den Vorzug größerer Lagerbeständigkeit haben, brauchbar.

Vernichtung von Sprengstoffen[1]).

Sprengstoffreste, die sich nicht mehr in den Fabrikationsgang zurückführen und wieder verarbeiten lassen — was im allgemeinen meist nur bei den aromatischen Nitroverbindungen möglich ist —, oder in Zersetzung befindliche Sprengstoffe (Dynamite, rauchlose Schießpulver) müssen vernichtet werden.

Die Vernichtung kann bei Sprengstoffen, die in der Hauptsache aus wasserlöslichen Bestandteilen bestehen (schwarzpulverähnliche Sprengstoffe, Ammonsalpetersprengstoffe ohne oder mit unwesentlichem Gehalt an Nitroglycerin und giftigen Bestandteilen, wie Dinitrobenzol usw.), durch Einwerfen in Wasser vorgenommen werden.

Wo Wasser nicht zur Verfügung steht oder wenn es sich um die Vernichtung größerer Mengen von Sprengstoff mit giftigen Bestandteilen handelt, muß die Vernichtung durch Verbrennen geschehen. Das Verbrennen darf jedoch niemals in Metallgefäßen oder auf metallischer (leitender) Unterlage vorgenommen werden.

Direkt explodierbare (Schwarzpulver) und leicht brennbare Sprengstoffe (Dynamite), sowie Leucht- und Brandstoffe breitet man dazu, wenn sie lose Massen bilden, in einem langen schmalen Strange aus; im andern Fall reiht man die Patronen, und zwar ohne Umhüllung — wenn es sich nicht um eine solche aus dünnem Papier handelt — hintereinander, und zwar so, daß der Strang oder die Patronenreihe entweder senkrecht zur Windrichtung oder dem Wind entgegen verläuft, so daß die Flamme vom Sprengstoff abgetrieben wird. Sodann wird der Strang an einem Ende durch Zündschnur oder untergelegtes Papier entzündet.

---

[1]) Österr. k. u. k. Ministerialverordnung vom 2. Juli 1877 (Reichsgesetzblatt Nr. 68, Wien 1877) über die Fabrikation und den Verkauf von Sprengstoffen, Anl. B., abgedruckt in Mém. poudr. salp. **1**, *44 (1882/83); Daniel, „Dictionnaire etc.“, p. 189; Heise, „Sprengstoffe usw.“, S. 126; Gody, „Matières explosives“, p. 721 (Vernichtung von Blindgängern, Bomben, Höllenmaschinen usw.); „Deutsche Sprengvorschrift von 1911“, Neudruck, S. 218, Berlin 1918; Schuß u. Waffe **1**, 196 (1908) (Sprengstoffe, Patronen, Artilleriegeschosse); Gorny journ. **3**, 90 (1914); **2**, 212 (1915), nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **12**, 385 (1917) (russ. Vorschriften).

Gefrorenes Dynamit muß mit besonderer Vorsicht behandelt werden. Die Patronen dürfen nicht mit den Händen zerbrochen oder in ein Feuer geworfen werden.

Nasse Schießwolle verbrennt man am besten dadurch, daß man sie stückweise in ein brennendes Feuer einwirft.

Die schwer brennbaren Ammonsalpetersprengstoffe kann man ohne Gefahr auch (in Holzkisten verpackt) durch Einwerfen in ein Holzfeuer beseitigen.

Nitroglycerin vernichtet man durch Verbrennen in ähnlicher Weise wie Dynamit, nachdem man es vorher mit Sägespänen innig vermischt hat.

Rauchschwaches Pulver[1]) kann wie Schwarzpulver und Dynamit verbrannt werden. Bei Röhrenpulver ist besondere Vorsicht geboten, da die brennenden Röhren umhergeschleudert werden, wenn die Flamme durch Windzug in das Innere der Röhren eindringen kann. Aus diesem Grunde muß man auch einzelne Röhren beim Abbrennen in der Hand nur am senkrecht nach oben gerichteten Ende anzünden.

Aromatische Nitroverbindungen können gleichfalls wie Dynamit usw. verbrannt werden, doch ist dabei zu beachten, daß dies nur in kleineren Mengen (5 bis 10 kg) geschieht, da hier die Gefahr besteht, daß sich der durch die Hitze geschmolzene Sprengstoff in größeren Mengen in Vertiefungen des Erdbodens ansammelt, wo er durch Überhitzung zur Detonation kommen kann. Mit dem Brandplatz muß wegen der Erhitzung des Erdbodens stets gewechselt werden.

Sprengkapseln und Zündhütchen bringt man am besten mit Hilfe einer brennenden Zündschnur oder mit Glühzünder zur Detonation. Es kann dies ohne Gefahr mit einer größeren Anzahl gleichzeitig geschehen, wenn man sie in einen gebrauchten Trauzlschen Bleiblock einschüttet, dessen Öffnung man nach Einführung eines elektrischen Glühzünders mit einem zweiten Bleiblock abdeckt. In Fabrikbetrieben und Munitionsanstalten, wo man eine regelmäßige Vernichtung unbrauchbarer Zündhütchen vorzunehmen hat, benutzt man auch mit einem Rost versehene gemauerte Koksöfen, in die man die Zündhütchen durch eine Rinne oder ein schräg gerichtetes Rohr eingleiten läßt. Der Ofen muß so aufgestellt sein, daß eine Belästigung der Arbeiter durch die entstehenden Quecksilberdämpfe nicht eintreten kann.

Zum Zwecke der Wiedergewinnung des Knallquecksilbers benutzt man bei der Vernichtung von Sprengkapseln auch chemische Verfahren, indem man die Sprengkapseln in geeigneter Vorrichtung mit kaustischen und Schwefelalkalien[2]) oder mit Salzsäure behandelt und so den Knallsatz herauslöst. Die Einwirkung der chemischen Agenzien geht aber

---

[1]) Über Brandversuche im großen vgl. Saposchnikow, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. 9, 187 (1914).

[2]) Brownsdon, Arms a. explos. 12, 74 (1904).

bei der kleinen Oberfläche nur langsam vor sich, so daß man besondere Vorsicht bei der Weiterverarbeitung der entleerten Kapseln anwenden muß. Es darf dies erst geschehen, wenn sie vorher wie die Zündhütchen ausgeglüht sind, und man die sichere Gewähr hat, daß sämtlicher Knallsatz in den Kapseln zerstört ist[1]).

Loses Knallquecksilber macht man nur auf chemischem Wege, am besten durch Übergießen kleiner Mengen mit Salzsäure unschädlich.

Geladene Geschosse müssen, wenn ihr Inhalt nicht auf einfachem sicheren Wege, z. B. durch Ausschmelzen, Auslaugen mit heißem Wasser oder Ausdämpfen, zu entfernen ist, in einer Erdgrube durch aufgelegte Sprengkörper gesprengt werden. Nach dem Fertigmachen werden Geschoß und Sprengkörper mit einer Schicht Erde bedeckt, um ein Umherschleudern der Sprengstücke zu verhindern. Die gefährdete Zone beträgt je nach der Größe des Geschosses 500 bis über 1000 m. Mit Zündern versehene Geschosse müssen, sofern es sich um Blindgänger handelt, an Ort und Stelle in der aufgefundenen Lage gesprengt werden; das Anfassen und Bewegen der Blindgänger ist gefährlich.

Gesicherte und unbeschädigte Zünder werden vor der Vernichtung der Munition abgeschraubt. Wenn der Sprengstoff auf diese Weise freigelegt worden ist, kann er durch Ausbrennen unter Beobachtung der für das Sprengen üblichen Sicherheitsmaßnahmen vernichtet werden. Man legt die offenen Geschosse zu diesem Zweck in geringer Anzahl (10 bis 20 Stück) mit dem offenen Mundloch über einen Graben, in dem man ein Holzfeuer anzündet.

Das Vergraben von Sprengstoffen und Munition zum Zwecke der Vernichtung sollte nur im alleräußersten Notfall angewandt werden, da dieses Verfahren schon häufig in späterer Zeit zu Unglücksfällen durch nachträgliche Explosionen Veranlassung gegeben hat.

Die Versenkung von Munition in Wasser soll nur auf hoher See und dann geschehen, wenn es sich um die Vernichtung sehr großer Mengen handelt, bei denen die Sprengung oder eine andere Vernichtungsart im einzelnen untunlich ist. Das Verfahren ist im übrigen ziemlich kostspielig und nur ausführbar, wenn dadurch der Fischfang nicht gestört wird.

---

[1]) Vgl. u. a. Jahresber. d. Berufsgen. d. chem. Ind. 1905.

Gesetzliches.

Die Behandlung der Sprengstoffe nach dem Gesetz ist in den einzelnen Ländern sehr verschieden. So besteht in Frankreich[1]) seit dem Jahre 1797 ein Staatsmonopol, auf Grund dessen die Sprengstoffe nur in Staatsfabriken hergestellt werden dürfen. Eine Ausnahme machen die Dynamite und die Zündmittel, für die nach besonderer Genehmigung in jedem einzelnen Fall die Einfuhr oder die Fabrikation durch Privatfabriken zugelassen wird. Auch die wettersicheren Ammonnitrat-, Natriumnitrat- und die Chloratsprengstoffe können in Privatfabriken, die der Aufsicht des Staates unterstehen, gefertigt werden. Ferner ist für andere Stoffe, wie Feuerwerk, Kollodiumwolle, Celluloid, nitrierte Kohlenwasserstoffe, auch Pikrinsäure, die Fabrikation geduldet unter der Voraussetzung, daß sie nicht zu Sprengstoffzwecken verwendet werden. Die Prüfung wird auf Anordnung des Kriegsministers von der „Commission des substances explosives“ vorgenommen.

In Österreich-Ungarn[2]) ist ein Schießpulvermonopol in Kraft. Sprengmittel dürfen in Privatfabriken nur hergestellt werden, wenn sie zum Schießen nicht verwendbar sind.

In Italien[3]) bestand seit dem Jahre 1860 ein Sprengstoffmonopol, das aber durch das Gesetz vom 5. Juli 1869 aufgelöst und durch eine Fabrikationsabgabe ersetzt wurde. Das Gesetz vom 5. Juli 1869 wurde besonders durch die Gesetze vom 7. September 1887, vom 14. Juli 1891 und vom 2. März 1902 mit der Verordnung vom 9. März 1902 ergänzt.

---

[1]) Vgl. Thiele, „Salpeterwirtschaft und Salpeterpolitik, Tübingen 1905; Dejean u. Le Play, „Code des explosifs“, Arras 1906; Chalon, „Les explosifs modernes“, p. 709.

[2]) K. u. k. Minist.-Verordn. vom 2. Juli 1877 (Reichsgesetzbl. Nr. 68); vom 22. September 1883 (Reichsgesetzbl. Nr. 156); vom 24. Dezember 1898 (Reichsgesetzbl. Nr. 96); Feuchtinger, „Spreng- und Zündmittelmagazine“, S. 59, Wien 1907; Über Art der Untersuchung vgl. Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **7**, 93 (1876).

[3]) Vgl. Majendie, „Guide-book to the explosives act“, London 1898; Thomson, Guide to the explosives act, London 1905; Desborough, „The administration of the explosives act“, London; Geschichte und Art der Handhabung des Gesetzes, Braylay Hodgetts in „The rise and progress of the british explosives industry“, p. 137, London 1909.

Am besten ausgebildet ist die Sprengstoffgesetzgebung in Großbritannien[1]). Sie kommt in dem Sprengstoffgesetz („explosives act") vom Jahre 1875 zum Ausdruck, das an Stelle des Gesetzes vom Jahre 1860 mit den Ergänzungen vom Jahre 1861 und 1862 trat. Es dürfen dort nur solche Sprengstoffe hergestellt und eingeführt werden, die auf Grund einer besonderen Prüfung zugelassen sind („authorised explosives"). Für die richtige Beobachtung des Gesetzes und zur Beaufsichtigung der Sprengstoffabriken ist eine besondere Behörde, die „inspectors of explosives" eingesetzt, die dem Sprengstoffdepartement des „Home office" unterstellt sind. Jedem Inspector of explosives ist ein besonderer Bezirk zugeteilt. Von den „authorised explosives" werden solche, die die Prüfung auf Wettersicherheit ausgehalten haben, als „permitted explosives" in den Kohlenminen zugelassen. Die chemische und physikalische Prüfung geschieht durch die chemischen Ratgeber des Sprengstoffdepartements; die Prüfung auf Wettersicherheit auf der Prüfungsstation von Rotherham (früher Woolwich). Über die Wirkung[2]) des britischen Gesetzes gibt die Tatsache Aufschluß, daß bei der Herstellung, Beförderung und Lagerung von Sprengstoffen in den Jahren:

1868 bis 1870 in England und Wales 64 Unfälle den Tod von 129 Personen oder durchschnittlich 43 im Jahre verursachten;

1871 bis 1874 in denselben Ländern 128 Personen oder durchschnittlich 32 im Jahre verunglückten;

während bei voller Wirkung des Gesetzes in ganz Großbritannien:

1878 bis 1887 648 Unfälle den Tod von 75 Personen oder durchschnittlich 7,5 im Jahre; oder von 1 auf 1000 Angestellte;

1888 bis 1897 499 Unfälle den Tod von 52 Personen oder durchschnittlich 5,2 im Jahre; oder von 0,5 auf 1000 Angestellte;

1897 bis 1907 528 Unfälle den Tod von 69 Personen oder durchschnittlich 6,9 im Jahre; oder von unter 0,5 auf 1000 Angestellte hervorriefen.

Über Unfälle beim Gebrauch vgl. S. 501.

Auch in Deutschland ist während des Weltkrieges eine besondere Aufsichtsbehörde, die „Zentralaufsichtsstelle für Sprengstoff- und Munitionsfabriken" eingerichtet worden, die mit Hilfe der ihr unterstellten örtlichen „Überwachungsausschüsse" die Fabriken auf Betriebssicherheit kontrolliert und die eine Reihe von Vorschriften („Merkblätter") über die Anlage und den Betrieb von Sprengstoff- und Munitionsfabriken herausgegeben hat[3]).

---

[1]) Italien: Vgl. Molinari u. Quartieri, „Notices etc.", p. 184.

[2]) Brayley Hodgetts, a. a. O., S. 167.

[3]) Vgl. Fischer, Zentralbl. f. Gewerbehyg. **6**, 180 ff. (1918); **7**, 37 (1919); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 29, 207 (1919).

Die österreichischen Sprengmittelverordnungen vom 2. Juli 1877 und vom 22. September 1883 für die nicht dem Pulvermonopol unterliegenden Sprengmittel sind dem britischen Gesetz insofern nachgebildet, als nur bestimmte Sprengstoffe zur Erzeugung und zum Verkehr zugelassen werden.

In den meisten anderen Ländern [1]) unterliegt die Herstellung der Sprengstoffe keiner Beschränkung.

Über Gesetze und Verordnungen zum Zwecke der Unfallverhütung beim Gebrauch vgl. S. 500.

---

[1]) Über die allgemeinen gesetzlichen Bestimmungen für Belgien vgl. Gody, „Matières etc.", p. 789.

Unfallverhütung[1]).

Die Unfallverhütung bei der Herstellung[2]), Beförderung und beim Gebrauch von Sprengstoffen ist sowohl vom sozialen als auch vom wirtschaftlichen Standpunkt zur Vermeidung von Schaden an Personen und Sachen von größter Wichtigkeit. Ihre möglichst weitgehende Durchführung liegt nicht nur im Interesse der Industrie, sondern auch der Allgemeinheit, man sucht den Unfällen daher durch zweckentsprechende technische Einrichtungen, die mit der Erkenntnis neuer Gefahrenquellen stets verbessert werden müssen, und durch gesetzliche Maßnahmen, die dieser Erkenntnis zu folgen haben, vorzubeugen. Inwieweit die Gesetze auf die Zahl der Unfälle von Einfluß sind, lehrt die Zusammenstellung auf S. 484; die allgemeinen Gesichtspunkte, die zur Verminderung der Unfälle beitragen können, sollen dagegen im folgenden besprochen werden.

I. Betrieb und Anlage von Sprengstoffabriken.

Die Grundsätze, die für den Betrieb und die Anlage von Sprengstoffabriken maßgebend sind, damit Brände und Explosionen möglichst vermieden werden, lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Möglichste Ausschließung der Gefahrenquellen;
2. Beschränkung der Arbeiterzahl in den Arbeitsräumen;
3. Räumliche Trennung der gefährlichen Arbeiten;
4. Vermeidung der Brand- und Explosionsübertragung auf die Umgebung.

---

[1]) Über die Unfallstatistik bei der Herstellung der Sprengstoffe vgl. die Jahresberichte der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, in Chem. Ind., insbesondere diejenigen für die Kriegszeit in Chem.-Ztg. **43**, 620 (1919).

[2]) Über die allgemeinen gesetzlichen und berufsgenossenschaftlichen Vorschriften vgl. Hartmann, „Sicherheitseinrichtungen in chemischen Betrieben“, Leipzig 1911. Für Nitrocellulose- u. ä. Fabriken vgl. auch Razous, Ind. chimique **6**, 260 (1919).

Die ersten beiden Punkte hängen eng mit dem Betrieb zusammen, die letzten beiden lassen sich durch zweckentsprechende Anlage der Fabriken berücksichtigen.

1. Betrieb.

Zur Ausschaltung der Hauptgefahrenquellen, die im Sprengstoff selbst begründet sind, ist es nötig, den Betrieb so zu leiten [1]), daß nicht nur eine chemische, thermische und mechanische Beanspruchung möglichst vermieden wird, sondern daß auch die nötigen hygienischen Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden.

Die zulässige Beanspruchung [2]) des Sprengstoffs ergibt sich aus seinen chemischen Eigenschaften. Es dürfen Stoffe, die unter Wärmeentwickelung oder Bildung gefährlicher Verbindungen miteinander reagieren, nicht willkürlich zusammengebracht, wärmeempfindliche Stoffe nicht unnötiger thermischer und mechanischer Beanspruchung ausgesetzt werden.

Eine solche Beanspruchung findet aber, was nicht immer beachtet wird, nicht nur in den Maschinen und Apparaten selbst, sondern auch in deren Umgebung statt, d. h. mit anderen Worten: es muß bei allen Arbeiten mit Sprengstoffen auf peinlichste Ordnung und Sauberkeit geachtet werden. Bei Arbeiten mit anerkannt gefährlichen, namentlich leicht entzündlichen Sprengstoffen (Nitroglycerin, trockener Schießwolle, Knallquecksilber und Zündsätzen, Schwarzpulver, rauchschwachen Pulvern usw.), wird zwar dieser Grundsatz längst beachtet und ist auch in die gesetzlichen Vorschriften aufgenommen, er wird aber häufig bei anderen, für ungefährlich gehaltenen Betrieben, z. B. in Nitrier- und Schmelzräumen für Nitrosprengstoffe, noch vielfach vernachlässigt [3]).

Die Ansammlung von Staub [4]), Abfällen, Sprengstoffresten auf dem Boden und an unzugänglichen Stellen (im Dachgebälk, an Rohrleitungen, Heizkörpern, in Ventilationseinrichtungen, im Gehäuse von Zentrifugen usw.) muß vermieden werden. Wo dies nicht möglich ist, muß dafür gesorgt werden, daß derartige Ansammlungen von Zeit zu Zeit, tunlichst auf nassem Wege, entfernt werden.

Die Betriebseinrichtungen (Maschinengehäuse, Bühnen, Gestelle, Auftritte, Treppen, Beförderungsmittel usw.) sollen möglichst nicht aus

[1]) Über allgemeine Gesichtspunkte vgl. auch Fischer, Zentralbl. f. Gewerbehyg. **7**, 37 (1919); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 207 (1919).

[2]) Über allgemeine Gefahren bei der Erzeugung von Sprengstoffen vgl. Guttmann, Journ. soc. chem. ind. **11**, 203 ff. (1892); Dingl. polyt. Journ. **284**, 80, 162 (1892); über persönliche Gefahren, Billwiller, Zeitschr. f. Sprengst. **11**, 319 (1916).

[3]) Vgl. z. B. Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.“, S. 81.

[4]) Über Entstaubungsanlagen bei Schwarzpulverfabriken (Einrichtung der kgl. Pulverfabrik in Spandau) vgl. Zeitschr. f. Gewerbehyg. **15**, 568 (1908); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 27 (1908).

Holzwerk hergestellt sein, und zwar deshalb nicht, weil dieses die Brandgefahr einmal durch seine eigene Brennbarkeit und dann dadurch erhöht, daß es gewisse, die Brennbarkeit erhöhende Stoffe (Sauerstoffträger, Nitroverbindungen usw.), namentlich soweit sie wasserlöslich sind (Ammonsalpeter, Pikrinsäure), aufsaugt. Wo das Holz bei solchen Einrichtungen nicht entbehrt werden kann, wie z. B. in Trockenanlagen für Pikrinsäure, muß öfters ein Ersatz vorgenommen werden. Man sucht zwar das Holzwerk durch Imprägnierung und besondere Anstriche feuersicher zu machen[1]), doch sind derartige Mittel schon wegen der schwierigen Prüfung, ob sie in genügendem Umfang durchgeführt sind, nur vorübergehend wirksam und aus diesem Grunde nicht unbedenklich[2]).

Auf keinen Fall dürfen Apparate, in denen Sprengstoffe verarbeitet werden und die der Brandgefahr ausgesetzt sind, stockwerkartig übereinander angelegt werden, auch wenn eine solche Anordnung vom maschinentechnischen und wirtschaftlichen Standpunkt aus vorteilhaft erscheint. Es besteht in diesem Fall die Möglichkeit, daß bei einem in den unteren Teilen der Apparatur ausbrechenden Brand der Inhalt der oberen Teile durch die Stichflammen stark überhitzt wird, was in den meisten Fällen zur Explosion führen muß, die um so verheerender auf die Umgebung wirkt, als sie sich ungehindert durch Dämme und Mauern frei über die Fabrikanlage entfalten kann.

Es sollten daher auch aus diesem Grunde Sprengstoffbehälter nicht hoch gelegt, sondern möglichst in die Erde eingebaut und umwallt werden. Ferner sind Rohrverbindungen zwischen einzelnen Apparaten möglichst zu vermeiden, weil gerade in diesen die Möglichkeit einer Überhitzung und infolge des in den Röhren schnell sich steigernden Druckes eine Explosion und damit eine Detonationsübertragung von Behälter zu Behälter eintreten kann. Wenn sich Röhrenverbindungen nicht vermeiden lassen, sollten sie möglichst so angelegt sein, daß sie Unterbrechungsstellen oder Verbindungsstücke besitzen, die sich bei Vornahme von Reparaturen oder bei Außerbetriebssetzung der Röhrenleitung abnehmen lassen. Einen guten Ersatz für feste Röhrenverbindungen bilden Heberröhren, mit deren Hilfe bei Betriebspausen die Unterbrechung der Verbindung leicht bewirkt werden kann. Die Beförderung flüssiger Sprengstoffe in den Röhren sollte nicht durch Druck, sondern durch freies Gefälle oder durch Ansaugen erfolgen. Es wird

---

[1]) Vgl. z. B. Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **15**, 245 (1884); über Schutz von Holzkonstruktionen durch Feuerschutzanstrich vgl. ebenda **12**, Not. 127 (1886); über den Wert solcher Anstriche und die verschiedenen Verfahren vgl. Moll, Kunststoffe **5**, 1 (1915); ferner Färberztg. **22**, 1196 (1917).

[2]) Über besondere Betriebseinrichtungen (Alarmthermometer, Lampen usw.) zur Vermeidung von Explosionen vgl. Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **15**, 207 ff. (1884); über eine Alarmvorrichtung vgl. auch Pausinger (Österr. Pat.), nach Chem. Rep. 1907, S. 17.

damit auch erreicht, daß die Röhren, wenn sie nicht im Gebrauch sind, selbsttätig leerlaufen. Die Röhren müssen dabei so angelegt sein, daß nach dem Leerlaufen an keiner Stelle Sprengstoffreste zurückbleiben können.

Wenn es sich um schmelzbare Sprengstoffe, Nitrokörper u. ä. handelt, muß dafür gesorgt werden, daß im Falle eines Brandes die geschmolzenen Massen sich möglichst ausbreiten und abfließen können, weil dadurch eine Überhitzung am besten vermieden wird [1]).

In hygienischer Hinsicht [2]) müssen die Sprengstoffanlagen allen Anforderungen entsprechen, um eine Gesundheitsschädigung der Arbeiter zu vermeiden. Die gesetzlichen Vorschriften sind nicht nur zum Besten der Arbeiter, sondern auch mit Rücksicht auf die Betriebssicherheit streng zu beachten [3]), zumal häufig die Ursachen der Explosionen und der Gesundheitsschädigung dieselben sind. Dies trifft stets da zu, wo Staubbildung und Entwickelung von Dämpfen auftritt. Es ist ferner einleuchtend, daß die Arbeiter von der genauen Beobachtung der Sauberkeit und der aufmerksamen Beaufsichtigung der Betriebseinrichtungen abgelenkt werden, wenn sie unter solchen Einflüssen zu leiden haben. In Räumen und an Apparaten, in denen gesundheitsschädliche Stoffe (Nitroverbindungen, wie Dinitrobenzol, Trinitroanisol usw., s. S. 230) verarbeitet werden, müssen Absaugevorrichtungen angebracht sein, die für Entfernung des Staubes und der giftigen Dämpfe und Erneuerung der Luft sorgen. Die Absaugeleitungen sind so anzulegen, daß keine unmittelbare Verbindung zwischen den einzelnen Apparaten, die eine Brandübertragung begünstigen würde, hergestellt wird.

Außer den Gefahrenquellen, die auf die Art des Betriebes zurückzuführen sind, entstehen weitere in der Ansammlung von Arbeitern in den Betriebsräumen. Die Betriebe müssen so angeordnet sein, daß

---

[1]) Über andere Vorsichtsmaßnahmen vgl. Klocke, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 206 (1908); Waldmann, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **39**, 777 (1908); in bezug auf elektrische Erscheinungen: Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.“, S. 82.

[2]) Literatur: Dalsace, Mém. poudr. salp. **8**, 138 (1895/96) (Entlüftung in der Schießwollfabrik Angoulême); Courtois-Suffit, Mém. poudr. salp. **16**, 87 ff. (1911/12); Chalon, „Les explosifs modernes“, p. 544 ff.; Oppenheim, Wiener Wochenschr. **28**, 1273 (1915); Klocke, „Die Knallquecksilberfabrikation und ihre Gefahren“ (Hamburg 1907) u. Soc. Med. u. Hyg. 1907, S. 84; Piest, „Hygienische Einrichtungen bei der Nitrierarbeit“, Sozial. Technik **10**, 129 (1911); Waff., Sprengst. u. Mun. **7**, 88 ff. (1912). Über Arbeiterkrankheiten in der britischen Munitionsindustrie vgl. Chem. Ind. **39**, 202 (1916); über Schutzeinrichtungen in der engl. Pulverfabrik von Hall & Sons vgl. Industritidningen Norden 1916, p. 235; über giftige Stoffe der Sprengstoffindustrie u. deren Wirkung vgl. Hamilton, Journ. ind. eng. chem. **8**, 1064 (1916); Razous, Ind. chimique **6**, 260 (1919).

[3]) Über die Wirtschaftlichkeit der hygienischen Einrichtungen vgl. Rambousek, Hygiene 1911, S. 24; Waff., Sprengst. u. Mun. **6**, 133 (1911).

die Anzahl der Arbeiter auf das Mindestmaß beschränkt ist, so daß nicht eine unnötige Gefährdung von Personen eintritt, die an einem bestimmten Fabrikationsvorgang unbeteiligt sind. Wo es sich um gefährliche Betriebe handelt, müssen sie, auch wenn sie ein und denselben Arbeitsvorgang betreffen, auf mehrere gegeneinander vor Brand- und Detonationsübertragung gesicherte Gebäude verteilt werden.

Räume, in denen gefährliche (Chlorat- usw.) Sprengstoffe gemischt werden, dürfen während des Ganges der Maschinen nicht betreten werden. Aus diesem Grunde sind auch die Transmissionen außerhalb dieser Gebäude zu verlegen.

2. Anlage.

Allgemeines. Die zuletzt angeführte Maßnahme greift bereits auf die Anlage der Sprengstoffabriken und damit auf den dritten der oben erwähnten Gesichtspunkte über, der eine räumliche Trennung der gefährlichen Arbeiten verlangt. Es sollte selbst in verhältnismäßig ungefährlichen Betrieben vermieden werden, daß in einem für einen bestimmten Zweck vorgesehenen Raum gleichzeitig andere Arbeiten vorgenommen werden. Es darf z. B. das Abwägen und Vermengen der Rohstoffe, das Verpressen, Patronieren und Verpacken der Fertigfabrikate nicht in ein und demselben Betriebsraum, Aus- und Einpacken und die Vornahme von Instandsetzungen nicht in den Lagerräumen geschehen. Die Arbeiten müssen vielmehr nach ihrer Art getrennt in verschiedenen Räumen oder, wenn es sich um solche gefährlicher Natur handelt, in verschiedenen Gebäuden ausgeführt werden. Es wird durch diese Maßnahme dem vorher genannten Punkt, der Beschränkung der Arbeiterzahl, am besten Rechnung getragen.

Viel mehr als der dritte ist aber der vierte der oben angeführten Gesichtspunkte: die Vermeidung der Brand- und Explosionsübertragung auf die Umgebung, für die Durchführung der nötigen Sicherheit in den Sprengstoffabriken von Wichtigkeit. Man kann diesem Gesichtspunkt nur gerecht werden, wenn man von vornherein die Anlage, die Bauart und in weiterem Sinne die Betriebseinrichtungen (s. S. 487) möglichst zweckmäßig gestaltet. Allerdings sind die Ansichten in den Fachkreisen gerade in dieser Hinsicht sehr geteilt, auch haben sie im Laufe der Zeit verschiedene Wandlungen erfahren. Der frühere Standpunkt ist bei Guttmann („Die Industrie usw.“, S. 635 ff.) dargelegt.

Im besonderen ist zu bemerken, daß der Erbauer einer Sprengstoffabrik an bestimmte gesetzliche Vorschriften gebunden ist, die sich bisher allerdings nur auf die allgemeine Anlage, nicht auf die Art der Bauausführung erstreckten.

Die Vorschriften über die Konzessionierung, der Anlage, die erforderlichen Entfernungen der Betriebsgebäude voneinander, die Art

der in bestimmten Fällen vorgeschriebenen Umwallung usw. sind je nach dem Lande verschieden [1]).

Die Entfernungen, auf die sich die Schädigungen größerer Explosionen erstrecken und die somit bei der Anlegung der Fabriken eingehalten werden müssen, sind aus den bei solchen Explosionen gemachten praktischen Erfahrungen und durch besondere Versuche festgelegt und in Tabellen [2]) oder durch Formeln (s. S. 76) dargestellt worden. Im allgemeinen kann man sagen, daß sehr schwere Schädigungen an festen Gebäuden sich auch bei sehr großen Explosionen selten über 200 m ausdehnen. Leichtere Schäden an Dächern, Fensterscheiben, Holzbauten und Schäden an leichten Gebäuden können sich dagegen auf viele Kilometer erstrecken (s. S. 78).

Bezüglich der Verwertung der verschiedenen Angaben, die sich in den gesetzlichen Vorschriften nur so weit berücksichtigen lassen, als schwere Schädigungen eintreten, muß darauf hingewiesen werden, daß die maßgebenden Gesichtspunkte, nach welchen die Anlage und der Bau der Sprengstoffabriken zu geschehen hat [3]), nicht immer klar erkannt worden sind.

So muß z. B. bei der Anlage der Schutzwälle, bei der Anbringung von Verriegelungen und Türen und bei der Anlage von Sprengstoffniederlagen in Bergwerken vor allem auf die physikalischen Gesetze Rücksicht genommen werden, denen die Detonationswelle unterworfen ist (s. S. 27). Der Zweck der genannten Einrichtungen soll nämlich in erster Linie der sein, die Detonationswelle in einer bestimmten Richtung

---

[1]) Für Preußen vgl. über die Anlage von Nitroglycerinsprengstoffabriken Minist.-Erl. vom 10. Okt. 1893, Minist.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw. **1**, 36 (1901) und vom 5. Febr. 1906, ebenda **6**, 105 u. 195 (1906); über Anlage von Schwarzpulverfabriken Minist.-Erl. vom 9. Dez. 1903, ebenda **3**, 398 (1903); über Anlegung von Fabriken für rauchschwache Pulver, ebenda S. 402; über Anlage von Pikrinsäurefabriken, ebenda S. 349; über Anlegung von Ammoniaksalpetersprengstofffabriken Minist.-Erl. vom 4. Aug. 1911, ebenda **11**, 316 (1911). Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, S. 184 ff., Berlin 1916; Chem. Ind. **38**, 277 (1915).

Für Österreich vgl. Feuchtinger, „Spreng- u. Zündmittelmagazine", Wien 1907;

für Großbritannien vgl. Anm. 3, S. 483; ferner Desbourough, VII. intern. Congr. f. angew. Chem. London 1909, Sekt. IIIb, S. 7 (1910);

für Frankreich: Chalon, „Les explosifs modernes", p. 559;

für Belgien: Gody, „Matières etc.", p. 789.

[2]) Guttmann, „Die Industrie usw.", S. 638; Lheure, Mém. poudr. salp. **13**, 161 (1905/06); Gody, „Matières etc.", p. 751 ff.; Chalon, „Les explosifs modernes", p. 526 u. 551. Über die in den Vereinigten Staaten vorgeschriebenen Entfernungen vgl. Rep. chief insp. bur. of safe transp. of explos. etc. **4**, 65 (1911); Munroe u. Hall, Bur. of mines, Bull. **17**, 64 (1911); Hall u. Howell, Bur. of mines, Techn. pap. **18**, 10 (1912). Über Lagergrenzen für kleinere Sprengstoffniederlagen (25 u. 50 kg) vgl. Mém. poudr. salp. **15**, 177 (1909/10); **16**, 205 (1911/12).

[3]) Vgl. auch Fischer, Zentralbl. f. Gewerbehyg. **6**, 139 ff. (1918); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 7 ff. (1919).

abzulenken, in der sie einen Schaden nicht mehr anrichten kann. Der Schutz, den die Wälle durch ihre Masse bieten, tritt gegenüber diesem Gesichtspunkt zurück. Die Wälle müssen daher notwendig eine schräge Böschung haben, durch die die Explosion nach oben gerichtet wird, sie dürfen aber nicht so angelegt sein, daß diese seitlich in der Richtung auf andere Gebäude weiter fortschreiten kann. Wo senkrechte Wälle nicht zu umgehen sind, dürfen sie nur einseitig angebracht werden, da auch die stärkste Konstruktion der wiederholten Reflexion der Detonationswelle an zwei sich parallel gegenüberliegenden Wänden nicht standhält (s. S. 80). Ferner dürfen die Türen, die Verriegelungen und die Sprengstoffniederlagen sich nicht in der Verlängerung der Gänge befinden, so daß sie unmittelbar vom Detonationsstoß getroffen werden, sondern sie müssen an den Seitenwänden angebracht sein, an denen die Detonationswelle vorüberstreichen kann.

Bauart. Über die beste Bauart[1]) der Gebäude, deren Zweckmäßigkeit sich nur auf praktische Erfahrungen stützen kann, sind die Meinungen gleichfalls noch sehr geteilt. Es sind daher auch die Grundsätze dafür gesetzlich noch nicht festgelegt. Während die einen eine möglichst leichte Bauart vorziehen, eine Ansicht, die namentlich in früheren Jahren allgemein aus dem Grunde vertreten wurde, weil diese Bauart bei einer inneren Explosion nur kleine unschädliche Schleuderstücke[2]) gibt, empfiehlt Guttmann[3]) freistehende Bauten aus Eisenbeton, Bichel[4]) mit starker Erdschüttung versehene Gewölbebauten aus Kiesbeton. Beide Vorschläge haben das Gemeinsame, die Gebäude gegen Wurfstücke von außen zu schützen. Die erste Ausführung soll wegen des eisernen Gerüstes einen Schutz gegen Blitzgefahr[5]), die letztere, die von Bichel nicht nur für Magazine, sondern auch für Betriebsgebäude in Aussicht genommen worden ist, durch die Erddeckung gegen Blitz, durch ihre Bauart gegen Explosionsdruck schützen. Ob sich diese Bauarten, namentlich diejenige von Bichel, die im übrigen im Kriege auch den Vorzug eines Schutzes gegen Fliegergefahr (s. S. 495) bilden, in der Praxis bewähren werden, ist noch nicht klar erwiesen, sie haben aber viel Beachtenswertes.

Über den Baustoff, der bei diesen Bauten nicht nur genügende Festigkeit und Tragfähigkeit besitzen, sondern der auch durch die Explosion möglichst zerstäubt werden soll, bestehen gleichfalls noch

[1]) Vgl. u. a. Müller, Sitzungsber. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefl. 1900, S. 46 ff.

[2]) Vgl. Arms a. explos. **9**, 104 (1911).

[3]) Journ. soc. chem. ind. **27**, 669 (1908); **29**, 930 (1910); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 266 (1908); **5**, 265 (1910); Guttmann, „Zwanzig Jahre usw.", S. 78; vgl. auch Klocke, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 211 (1908); Cooper-Key, Journ. soc. chem. ind. **32**, 626 (1913); C. J. Guttmann, Arms a. explos. **21**, 97 (1913).

[4]) Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **5**, 182 (1910); vgl. auch Göpner, Chem. Ind. **35**, 140 (1912).

[5]) Vgl. auch Rohland, Feuerungstechnik **3**, 197 (1915).

Zweifel. Neuerdings wendet man vielfach Bimssteinzementbeton [1]) oder Bimssteinkalkzementbeton an. Von Savinon [2]) werden sogenannte Adobe-Ziegel aus Lehm, Wasser, Stroh, vorgeschlagen, die allerdings nicht genügend wetterfest und daher nur für trockene Landstriche (Mexiko) anwendbar sind. Zum Schutz vor der Übertragung von Explosionen auf die Nachbarräume hat sich in den Fällen, wo es sich um die Aufstellung einzelner Sprengstoffbearbeitungsmaschinen (Läuferwerke, Pressen usw.) handelt, das sogenannte „Ausblasesystem“ [3]) bewährt. Es besteht darin, daß man drei Wände des Betriebsraumes aus starkem Mauerwerk, die vierte, gegen das freie Fabrikgebäude oder gegen einen Schutzwall gerichtete Seite und das Dach in leichter Bauart herstellt.

Größere Aufmerksamkeit als dem Bau der eigentlichen Fabrikanlagen, hat man in allen Ländern von jeher der Anlage der Sprengstoffmagazine geschenkt, und zwar deshalb, weil hier dauernd große Mengen von Sprengstoffen aufgestapelt sind, die eine erhebliche Gefahr für die Umgebung bilden. Über den Bau solcher Magazine finden sich in den gesetzlichen Vorschriften (a. a. O.) nähere Angaben [4]). In Frankreich [5]) hat man mit unterirdischen oder in die Erdoberfläche eingebauten Magazinen eingehende Versuche angestellt, durch die die Zweckmäßigkeit solcher Anlagen erkannt wurde.

Allgemein steht man heute, besonders nach den Erfahrungen des europäischen Krieges, auf dem Standpunkt, daß die Bauart möglichst feuersicher sein muß. Es ist dies namentlich in den Fällen von Wichtigkeit, wo damit gerechnet werden muß, daß der Explosion ein Brand vorausgeht, was, vielleicht mit alleiniger Ausnahme des Nitroglycerins und des Schwarzpulvers, bei den modernen Sprengstoffen die Regel ist [6]). Die brennenden Gebäudeteile werden nämlich durch die nachfolgende Explosion in die Umgebung zerstreut und bilden immer neue Brandherde

---

[1]) Vgl. auch Frenz, D. R.-P. Nr. 313764 (1915) (Bimssteinbeton mit Streckmetalleinlage).

[2]) Journ. soc. chem. ind. **34**, 1039 (1915).

[3]) Vgl. u. a.: „Die Unfallverhütungsvorschriften usw.“, S. 188. Vgl. auch Thomas, D. R.-P. Nr. 303983 (1917) (Anwendung federnder Betonplanken).

[4]) Vgl. auch über die Grundsätze für die Errichtung von Sprengstofflagern in Preußen, Minist.-Erl. betr. Bauart von Magazinen für brisante Sprengstoffe vom 6. Februar 1900, Min.-Bl. f. d. innere Verw. 1900, S. 102. Anweisung des Regierungspräsidenten zu Wiesbaden vom 2. April 1902 in Escales, „Nitroglycerin usw.“, S. 285; Dunn, U. S. geolog. survey, Bull. **423** (1910), sowie Munroe u. Hall, Bur. of mines, Bull. **17**, 61 (1911); Hall u. Howell, Bur. of mines, Techn. pap. **18**, 17 (1912). Über unterirdische Magazine vgl. Serlo, Glückauf **42**, 1684 (1906); Ricker, Prometheus **25**, 43 (1914); Saladin u. Dautriche, Ann. d. mines [11] **3**, 5 (1913).

[5]) Vgl. Mém. poudr. salp. **8**, 160 (1895/96); **9**, 8 (1897/98); **10**, 8 (1899/1900). Ann. d. mines [9] **11**, 89, 517 (1897); **13**, 644 (1898); **15**, 523 (1899). Chalon, „Les explosifs modernes“, p. 551; Vennin u. Chesneau, „Les poudres et les explosifs“, p. 492.

[6]) Für Pikrinsäure vgl. z. B. Sington, Chem. a. eng. **17**, 134 (1917).

und damit erneute Explosionsherde. Die Gefahr, die umherfliegende Wurfstücke bilden, ist somit der Brandübertragung gegenüber weitaus kleiner. Es erscheint daher am zweckmäßigsten, wenn man die Gebäude an sich möglichst fest, die Dächer aber leicht baut und so konstruiert, daß sie bei Erschütterungen des Gebäudes nicht zusammenstürzen können. Es wird dadurch erreicht, daß die Gebäude dem Druck einer Nachbarexplosion standhalten, die Dächer aber, die man gegen diese Einwirkung auch durch starke Bauart nicht in demselben Grad schützen kann, nicht durch ihren Einsturz das Leben der Gebäudeinsassen gefährden. Aus diesem Grunde sind auch Oberlichtfenster zu vermeiden oder wenigstens durch daruntergespannte Drahtnetze zu sichern.

Da somit unter den Ursachen einer Explosion die Brandgefahr die erste Rolle spielt, muß in und an den Gebäuden alles vermieden werden, was diese Gefahr erhöht. Es dürfen daher die Dächer, ebensowenig wie die Betriebseinrichtungen (s. S. 487), aus brennbaren Stoffen hergestellt sein. Auch müssen selbst in feuersicheren Gebäuden ausgiebige Löscheinrichtungen vorhanden sein, und zwar sind solche vorzuziehen, die nicht selbsttätig, weil unsicher wirken, sondern solche, die sich von beliebigen Stellen, sowohl innerhalb wie außerhalb der Gebäude in Tätigkeit setzen lassen [1]). Feuerlösch- (Minimax- u. a.) Apparate [2]) sollten nur im Notfalle als Aushilfsmittel zur Erstickung kleiner Brandherde betrachtet, aber nicht als ausgiebige Feuerlöscheinrichtungen in Aussicht genommen werden [3]). Wenn im übrigen ein Brand von Gebäuden, in denen größere Mengen Sprengstoff aufgestapelt sind, sich nicht im Entstehen unterdrücken läßt, so sollte mit Rücksicht auf die Gefährdung der Löschmannschaften bei einer eintretenden Explosion auf das Löschen überhaupt verzichtet werden [4]).

Der Fußboden [5]) soll glatt, fugenlos und leicht abwaschbar, jedoch möglichst nicht aus sandigem harten Stoff (Zement) hergestellt sein. Er

---

[1]) Über die ältesten Betriebseinrichtungen dieser Art vgl. Guttmann, Dingl. polyt. Journ. **252**, 156 (1884); **253**, 72 (1884); **263**, 150 (1887).

[2]) Über die Wertlosigkeit von Feuerlöschern mit Trockenpulverfüllung im Vergleich zu Wasser vgl. Ann. rep. insp. explos. f. 1916; über die Vorzüge automatischer Spritzen bei Pikrinsäure- und Trinitrotoluolbränden, ebenda f. 1917, nach Chem. trade journ. **63**, 108 (1918).

[3]) Über Feuerlöschmittel und Löschmaßnahmen für chemische Stoffe vgl. Leybold, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 1 (1918). Über Literaturstellen betr. Zersetzung von Magnesium und Aluminium durch Wasser vgl. Langhans, ebenda, S. 123. Über Frostschutzmittel für Löschwasser vgl. Neumann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 74 (1919).

[4]) Vgl. u. a. Ann. rep. insp. explos. f. 1916. Über Feuerversicherung und Brandschäden in Sprengstoffabriken vgl. Schönvogt, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 97 (1919).

[5]) Über die Behandlung der Fußböden in den Sprengstoff- usw. Fabriken der preußischen Staatsverwaltung vgl. Waff., Sprengst. u. Mun. **6**, 216 (1911). Über Asphaltfußböden in Sprengstoffabriken vgl. Rheinfels, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **13**, 205 (1918).

darf nicht aus brennbaren Stoffen bestehen. In Nitrier- und Schmelzbetrieben wird er am besten ständig naß gehalten. In Pikrinsäurefabriken sollten nicht nur der Fußboden, sondern auch die Wände abwaschbar sein. Beide sollten an ihrer Oberfläche nicht Stoffe enthalten, die eine Pikratbildung begünstigen (Kalkverputz, Mörtelfugen usw.).

Andere als elektrische Beleuchtung[1]) ist in Sprengstoffabriken nicht zulässig. Bei gefährlichen Betrieben und bei Magazinen muß diese an der Außenseite der Fenster und stets feuersicher verlegt sein. Die einzelnen Lampen müssen mit Schutzglocken versehen sein.

Blitzschutz. Die Blitzschutzeinrichtungen[2]) legt man heute, nachdem sich der früher als besonders vorteilhaft angesehene sogenannte Faradaysche Käfig, d. h. die Einhüllung des Gebäudes in ein Netz von geerdeten Drähten nicht unter allen Verhältnissen bewährt hat, so an, daß man die Blitzableiter nicht auf dem Gebäude selbst, sondern in bestimmten Entfernungen und in bestimmter Anzahl auf den Schutzwällen errichtet und so die Entladung auf die Umgebung ablenkt. Man muß dabei auch besonders die sekundären Wirkungen des Blitzes (Induktion) möglichst ausschalten und daher dafür Sorge tragen, daß im Innern der Gebäude befindliche Metallmassen (Maschinen, Apparate, besonders Nitrierapparate für Nitroglycerin aus Blei u. a.) gut geerdet und nicht nur mit dem Blitzableiter, sondern auch unter sich ringförmig verbunden sind[3]). Man muß sich aber stets gegenwärtig halten, daß ein absoluter Blitzschutz nicht erreichbar ist, da die unbekannten elektrischen Spannungen des Blitzes sich nicht in die Berechnung der Konstruktionen einfügen lassen.

Fliegerdeckung. Besondere Rücksicht muß bei der heutigen Kriegführung darauf genommen werden, daß die Sprengstoffanlagen und Munitionsmagazine gegen Fliegereinsicht und Bombenabwurf möglichst geschützt sind. Die bisher übliche regelmäßige (schachbrettartige) Anordnung der Gebäude ist daher nur wegen der schwierigeren

[1]) Über eine (Ertränkungs-) Vorrichtung auf Schiffen vgl. Newton, Brit. Pat. vom 22. August 1850, London Journ. of arts **38**, 249 (1851); de Latours, La technique moderne **3**, 704 (1911).

[2]) Vgl. Guttmann, „Die Industrie usw.", S. 636; Daniel, „Dictionnaire etc.", p. 305; Knight u. Lesser, V. intern. Congr. f. angew. Chem., Berlin 1903, **2**, 436 ff. (1904); Mém. poudr. salp. **12**, *4 (1903/04) (französ. Vorschrift); Escales, „Nitroglycerin usw.", S. 126; ferner Minist.-Verf. vom 13. November 1906: Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw. **6**, 378 (1906) und vom 1. Juli 1907: ebenda **7**, 200 (1907) (preußische Vorschrift); Elektrotechn. Zeitschr. **22**, 390 (1901); **34**, 538 (1913) („Leitsätze usw." und „Erläuterungen usw." d. elektrotechn. Vereins). Vgl. ferner Rinkel, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 141 (1911); v. d. Hagen, ebenda **6**, 162 (1911); Deguisne, Chem. Ind. **35**, 480 (1912); ferner ebenda, S. 480; Ruppel, Elektrotechn. Zeitschr. **34**, 643, 953 (1913); ferner Chem. Ind. **37**, 510 (1914); Peters, Bur. of mines, Techn. pap. **56** (1916).

[3]) Vgl. ferner Voigt, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **6**, 204 (1911); Manternach, ebenda **9**, 41 (1914); Pier, Chem. Ind. **37**, 512 (1914).

Explosionsübertragung günstig, sie macht aber die Anlage im freien unbewachsenen Gelände leicht kenntlich. Die einzelnen Gebäude sucht man, da eine Überspannung mit Drahtnetzen, die vielfach versucht wurde, sich nicht als vorteilhaft erwiesen hat, durch doppelte Dachkonstruktionen zu sichern [1]). Es soll dadurch erreicht werden, daß die Geschosse bereits vor dem Eindringen in das Gebäude an den Schutzdächern zur Detonation kommen und so im Innern keinen Schaden mehr anrichten können. Ob dies mit Erfolg geschehen kann, muß die Erfahrung lehren.

II. Lagerung von Sprengstoffen.

Bei der Lagerung der Sprengstoffe hat man die besonderen Eigenschaften und die von diesen abhängige Gefährlichkeit der verschiedenen Klassen zu berücksichtigen. Man hat zu unterscheiden zwischen

1. Schwarzpulver,
2. rauchschwachem Pulver (und feuchter Schießbaumwolle),
3. Dynamit,
4. Nitrokörpern,
5. Chloratsprengstoffen,
6. Ammonsalpetersprengstoffen,
7. Zündmitteln,
8. fertiger Munition.

Cellulosenitrate und Nitroglycerin werden in trockenem unvermischten Zustande nicht gelagert. Die Lagerung der ersteren geschieht vielmehr stets in feuchtem Zustande, wo sie in ihren chemischen Eigenschaften dem rauchschwachen Pulver ähnlich sind, ihm aber an Gefährlichkeit wesentlich nachstehen. Die Lagerung des Nitroglycerins ist dagegen nur in Form des damit hergestellten Sprengstoffs zulässig (s. auch S. 161).

Neben den fertigen Sprengstoffen sind auch die Eigenschaften der Rohstoffe zu beachten. Als solche kommen in Betracht:

1. Salpeterarten, besonders Natron-, Kali- und Ammonsalpeter.
2. Chlorate (Kalium- und Natriumchlorat, Kalium- und Ammoniumperchlorat).
3. Niedrig nitrierte aromatische Verbindungen.
4. Verbrennliche Stoffe, Holz- und andere Mehle, Kohlenwasserstoffe, Öle.

Bei der Lagerung [2]) haben folgende allgemeine Grundsätze zu gelten:

a) Gefährlichere Sprengstoffe dürfen nicht ungefährlicheren beigelagert werden,

---

[1]) Vgl. z. B. Pinelli, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **10**, 37 (1915). Über Richtlinien für den Schutz von Fabrikanlagen vgl. Erlaß des Bad. Landesfeuerwehr-Verbandes in „Die Fabriksfeuerwehr“ **24**, 33 (1917).

[2]) Lheure, Mém. poudr. salp. **15**, 133 (1909/10).

b) der Selbstzersetzung unterworfene Sprengstoffe, z. B. Dynamite, rauchschwache Schießmittel[1]), dürfen nicht mit den direkt explodierbaren, z. B. Schwarzpulver, und nicht mit anderen brisanten Sprengstoffen,

c) Sauerstoffträger (Salpeterarten, Chlorate u. ä.) nicht mit verbrennlichen Stoffen (hölzernen Packgefäßen) zusammengelagert werden,

d) Zündmittel sind als direkt explodierbare Sprengstoffe anzusehen,

e) fertige Munition ist verschieden zu behandeln[2]), je nachdem sie mit oder ohne Zünder versehen ist,

f) Chlorate, Ammoniumperchlorat, Ammonsalpeter sind, da sie bei der Zersetzung Wärme entwickeln, in größeren Mengen wie die unempfindlicheren Sprengstoffe in feuersicheren Gebäuden zu lagern.

Als gefährliche Sprengstoffe sind solche anzusehen, die gegen Flamme und besonders gegen Funken empfindlich sind und durch diese zur Explosion gebracht werden, also die sogenannten direkt explodierbaren Sprengstoffe, zu denen vor allem das Schwarzpulver gehört, das stets für sich gelagert werden muß. Dann folgen in der Gefährlichkeit die rauchschwachen Pulver, die Dynamite und Chloratsprengstoffe, von denen die ersteren beiden, weil sie unter Umständen selbstzersetzlich sind, nicht mit den in dieser Hinsicht sicheren Chloratsprengstoffen zusammengebracht werden dürfen. Die Gefährlichkeit, die in der Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen begründet ist, tritt, so sehr sie bei der Fabrikation zu berücksichtigen ist, bei der Lagerung gegenüber der Wärmeempfindlichkeit zurück, da eine zweckentsprechende Verpackung einen ausgiebigen Schutz vor solcher Einwirkung bildet.

Die Ammonsalpetersprengstoffe müssen als die verhältnismäßig unempfindlichsten Sprengstoffe angesehen werden, da sie für sich selbst nicht, sondern nur bei dauernder Einwirkung einer Flamme brennbar sind. Es wäre aber ein großer Irrtum, der sich wiederholt schwer gerächt hat, wenn man annehmen wollte, daß diese Sprengstoffe ohne sprengkräftige Zündung überhaupt nicht zur Explosion kommen könnten. Die Grenze, bei der ein brennender Sprengstoff in Explosion übergeht, hängt vielmehr nicht nur von der Art seiner Verpackung und Lagerung und von seiner Empfindlichkeit, sondern auch von seiner Menge ab. Es entspricht, wie auf S. 18 ausgeführt wurde, der Natur eines Sprengstoffs, daß er zur Explosion kommen muß, sobald die Bedingung des Fortschreitens einer exothermischen Reaktion erfüllt ist. Das Eintreten dieser

---

[1]) Über die Explosionsgefährlichkeit der franz. Jagdpulver („poudres pyroxylées") vgl. Lheure, Mém. poudr. salp. **13**, 291 (1905/06).

[2]) Vgl. z. B. Biju-Duval, Mém. poudr. salp. **10**, 20 (1899/1900).

Bedingung hängt praktisch in erster Linie von der Menge ab, die bei direkt explodierbaren Sprengstoffen sehr klein, bei Stoffen, die schmelzbar oder vergasbar sind oder vergasbare Bestandteile enthalten, wie z. B. Nitroverbindungen und Ammonsalpetersprengstoffe, sehr groß ist. Sie kann bei den Nitroverbindungen, je nachdem die Art der Lagerung eine Überhitzung begünstigt oder nicht, Tausende bis Zehntausende, bei den Ammonsalpetersprengstoffen Zehn- bis Hunderttausende von Kilogrammen betragen.

Über die Einzelheiten der Einlagerung sind nicht nur in den einzelnen Ländern, sondern auch von verschiedenen Militär- und Zivilbehörden besondere Vorschriften erlassen worden[1]).

III. Beförderung von Sprengstoffen.

Bei der Beförderung der Sprengstoffe sind dieselben Gesichtspunkte wie bei der Lagerung zu beachten. Die stärkere Beanspruchung und Gefährdung, der die Stoffe hierbei ausgesetzt sind, können wenigstens teilweise dadurch ausgeglichen werden, daß die Mengen beschränkt werden. Es ist daher auch in der deutschen Eisenbahnverkehrsordnung diesem Umstand dadurch Rechnung getragen worden, daß man zwischen Sprengstoffen unterscheidet, die

a) in unbegrenzten Mengen als Stückgut,
b) nur bis zu 200 kg als Stückgut,
c) nur in ganzen Wagenladungen befördert werden dürfen.

Als Beförderungswege[2]) kommen in Frage:

1. Land- und Wasserstraßen,
2. Post,
3. Eisenbahn,
4. Kauffahrteischiffe.

Für die Beförderung auf Land- und Wasserwegen gelten in Deutschland (Preußen) die Bestimmungen der „Polizeiverordnung, be-

---

[1]) Für Preußen vgl. u. a. Anweisung des Regierungspräsidenten zu Wiesbaden vom 2. April 1902, in Escales, „Nitroglycerin usw.“, S. 285;

für Österreich-Ungarn vgl. u. a. Anweisung für die Revierbeamten usw. der Berghauptmannschaft Klagenfurt usw., Berg- u. hüttenm. Jahrbuch 1915, S. 1;

für Frankreich vgl. Oppermann, „Notes sur les dispositions reglementaires relatives à l'acquisition, à la conservation et à l'emploi des explosifs“, Paris 1903, sowie „Artillerie poudres et explosifs“, Paris 1916;

für Vereinigte Staaten vgl. Dunn, U. S. geolog. survey, Bull. **423** (1910); Hall u. Howell, Bur. of mines, Techn. pap. **18** (1912). Vgl. auch La Motte, Eng. min. journ. **106**, 488 (1918).

[2]) Vgl. auch v. Martius, VI. intern. Congr. f. angew. Chem., Rom 1906, **6**, 387 ff. (1907); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 185 (1906).

treffend den Verkehr mit Sprengstoffen“ vom 14. Sept. 1905 [1]) und die „Ministerialverfügung vom 14. April 1904 über Anstellungsbedingungen und Dienstanweisung für Führer von Sprengstoff- und Pulvertransporten“ [2]). Danach ist der Transport zu Land und zu Wasser nur unter bestimmten Bedingungen zugelassen [3]).

Auf dem Postwege ist die Beförderung von explodierbaren Stoffen bereits durch den Wiener Weltpostvertrag vom 4. Juli 1891 und den Washingtoner Weltpostvertrag vom 15. Juli 1897 nur mit ganz bestimmten Ausnahmen [4]) (Gewehrpatronen, Zündhütchen und Zündspiegel, Militärpulver — mit Ausnahme der Manöver-Platzpatronenpulver —, Geschoßsprengladungen, Sprengkörper und Sprengpatronen und aller nichtsprengkräftigen Zündungen) in beschränkter Menge und in besonders gesicherter Verpackung gestattet.

Für Deutschland gelten die Bestimmungen der „Postordnung für das Deutsche Reich“ vom 20. März 1900.

Am eingehendsten ist der Gegenstand von seiten der Eisenbahnverwaltungen [5]) bearbeitet worden, die namentlich in Deutschland [6])

---

[1]) Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw. **5**, 282 (1905); ferner Erl. d. Min. f. Hand. u. Gew. vom 20. Februar 1911: Min.-Bl. **11**, 57 (1911) und vom 10. April 1919, ebenda, S. 124; vgl. auch Jansen, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 111 (1913). Für Frankreich vgl. u. a. „Artillerie, poudres et explosifs“, Paris 1916.

[2]) Erl. d. Min. f. Hand. u. Gew. vom 4. April 1904: Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw. **4**, 110 (1904).

[3]) Vgl. Erl. d. Min. f. Hand. u. Gew. vom 28. Oktober 1912 über den Entwurf einer Abänderung d. Polizeiverordn. betr. d. Verkehr mit Sprengstoffen vom 14. September 1905: Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw. **12**, 506 ff. (1912).

[4]) Postordnung für das Deutsche Reich vom 20. März 1900, S. 36.

[5]) Vgl. Barthélémy, IV. intern. Congr. f. angew. Chem., Paris 1900, nach Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 912; v. Martius, a. a. O.; Wichelhaus, Tabariès de Grandsaignes, VI. intern. Congr. f. angew. Chem., Rom 1906, **6**, 394, 412 (1907); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 208 (1906).

Für Österreich vgl. Eisenbahnbetriebsreglement, Anl. C, Minist.-Verordn. vom 11. November 1909, Reichsgesetzbl. Nr. 172, Buchausgabe, S. 99;

für Großbritannien vgl. die von den Eisenbahngesellschaften herausgegebenen sogenannten „byelaws“; ferner Arms a. explos. **11**, 15 (1903);

für Frankreich vgl. Arrèté ministeriel vom 12. November 1897;

für die Schweiz vgl. Anl. V zum Transportreglement d. schweiz. Eisenb. u. Dampfschiffunternehmungen vom 1. Januar 1894 mit Nachträgen, Zürich 1899 u. ff.; Chalon, „Les explosifs modernes“, p. 719;

für die Vereinigte Staaten vgl. Schieffelin, Oil, paint a. drug. rep. 1908, p. 9 u. 41; Journ. soc. chem. ind. **27**, 714, 834, 918 (1908); **28**, 854 (1909).

[6]) Deutscher Eisenbahngütertarif, Teil I, Abt. A vom 1. Januar 1912, Nachtrag VII (Neuausgabe der Anlage C zur Eisenbahnverkehrsordnung) vom 1. August 1915, Berlin 1915, nebst „Bestimmungen über die Prüfung von Sprengstoffen gemäß Anlage C, Ia der E. V. O. (Berlin, Julius Springer); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 179 (1909); Göpner, Chem. Ind. **34**, 608 (1911); Badermann, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **14**, 46 (1919); Verordn. d. Reichskanzlers über den wechselseitigen Eisenbahnverkehr zwischen Deutschland und Österreich-Ungarn 1912, Waff., Sprengst. u. Mun. **7**, 187, 198, 210 (1912).

genaue Bestimmungen über die Beförderung der Sprengstoffe auf Schienenwegen auf der Grundlage eingehender Versuche [1]) herausgegeben haben.

Die Beförderung der Sprengstoffe auf Kauffahrteischiffen [2]) ist der Beförderung auf Eisenbahnen angepaßt.

IV. Gebrauch von Sprengstoffen.

Auch bei der praktischen Anwendung der Sprengstoffe muß das Bestreben darauf gerichtet sein, die Gefahren, die durch Mißbrauch [3]), unbefugte oder unsachgemäße Handhabung der Sprengstoffe entstehen, möglichst einzuschränken. Es sind daher vor allem allgemeine gesetzliche Anordnungen erlassen worden, die den Gebrauch [4]) und den Handel [5])

---

[1]) Über Prüfung von komprimierter Schießwolle auf Transportsicherheit vgl. Wilson u. Prentice, Pall Mall gazette, nach Chem. news **17**, 195 (1868); von Dynamit, Bolley, Pestalozzi u. Kundt, Schweiz. polyt. Zeitschr. **14**, 98 (1869), nach Dingl. polyt. Journ. **193**, 490 (1869); von Zündhütchen, Sprengkapseln und Jagdmunition vgl. v. Meyer, „Die Explosivkörper usw.“, S. 103 (Versuche von Lovel); Dingl. polyt. Journ. **193**, 92 (1869); Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **11**. Not. 97 (1880); Bull. soc. d'encour. **12**, 26 (1885); von Sprengstoffen vgl. Will, VI. intern. Congr. f. angew. Chem., Rom 1906, **6**, 399 (1907); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **1**, 209 (1906); **4**, 302 (1909); Lenze, ebenda, S. 303. Über Verpackung von Dynamit und schwarzpulverartigen Sprengmitteln in Österreich vgl. Hess, Mitt. Art.- u. Gen.-Wes. **23**, 787 (1892).

[2]) v. Martius, a. a. O.; Polizeiverordnung betr. die Beförderung gefährlicher Gegenstände auf Kauffahrteischiffen vom 1. Juli 1912, Erl. d. Min. f. Hand. u. Gew. vom 30. März 1912, Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw. **12**, 183 (1912); Waff., Sprengst. u. Mun. **8**, 160 ff. (1912); **8**, 3 (1913); **9**, 209 (1914); Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **7**, 228 ff. (1912).

Für Großbritannien vgl. „The merchant shipping act 1894“;

für die Vereinigte Staaten vgl. U. S. geolog. survey Bull. **423** (1910); Scient. amer. suppl. **170**, 68 (1910); Oil, paint a. drug. rep. vom 10. Juli 1911, nach Journ. soc. chem. ind. **30**, 986 (1911).

[3]) Vgl. Chatard, „The abuse of explosives“, Washington 1911; derselbe, „The misuse of explosives, New York 1912.

[4]) Für Deutschland vgl. „Der Verkehr mit Sprengstoffen“, Berlin 1917; im besonderen „Gesetz gegen den verbrecherischen und gemeingefährlichen Gebrauch von Sprengstoffen“ vom 9. Juni 1884 („Sprengstoffgesetz“); Ausführungsverordnung vom 11. September 1884; Bundesratsverordnungen vom 29. April 1903, 26. Juni 1907 und 10. April 1911. Vgl. auch Escales, „Nitroglycerin usw.“, S. 301 ff.; Jansen, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **8**, 85 (1913);

für Großbritannien, „Dynamite fishing act“ von 1877; „Explosives substances act“ von 1883;

für Frankreich, Gesetz vom 18. Dezember 1893;

für Italien, Gesetz vom 30. Juni 1889 und 19. Juli 1894 mit den Verordnungen vom 8. November 1889, 23. August 1894 und 21. Januar 1906 (Neue Einteilung).

[5]) Vgl. Polizeiverordnung betr. den Verkehr mit Sprengstoffen vom 14. September 1905, Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw. **5**, 282 (1905); Escales, „Nitroglycerin usw.“, S. 317; Erl. d. Min. f. Hand. u. Gew. vom 20. Februar 1911, Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw. **11**, 57 (1911) (Ausschluß feuchter Kollodiumwolle

an den Besitz eines polizeilichen Erlaubnisscheins [1]) binden. Ferner regeln besondere Verordnungen den Gebrauch auf den einzelnen Anwendungsgebieten [2]), den Bergwerken [3]), insbesondere den Kohlenminen [4]), Steinbrüchen usw. Es muß dabei besonders hervorgehoben werden, daß die Unfälle [5]), die beim Gebrauch der Sprengstoffe — einschließlich der Schlagwetterzündungen — auftreten, in der Zahl weit hinter denjenigen zurücktreten, die auf andere Ursachen (Einsturz von Gesteinsmassen, Wasserbrüchen, körperliche Unfälle, Grubenbrände, Entzündung von Schlagwettern durch offenes Licht und Grubenlampen) zurückzuführen sind. Dazu kommt, daß gerade diejenigen Unfälle, die durch die Anwendung der Sprengstoffe entstanden sind, dank der im Laufe der Zeit auf Grund wachsender Erkenntnis der Ursachen erlassenen Vorschriften, insbesondere über die Anwendung der wettersicheren Sprengstoffe, beträchtlich im Verhältnis zur Arbeiterzahl, die naturgemäß ein Ansteigen der absoluten Zahl in Gefolge hat, abgenommen haben.

Beim Steinkohlenbergbau [6]) ereigneten sich in Deutschland beispielsweise auf je 1000 Mann

in den Jahren 1888 bis 1900 . . . . . . 2,6 tödliche Unglücksfälle
„ „ „ 1901 bis 1911 . . . . . . 2,1 „ „

Von den Ursachen kamen

43 Proz. durch Steinkohlenfall,
37 „ bei der Förderung, aber nur
3 „ bei den Schießarbeiten und
3 „ durch Explosion zustande.

---

aus dem Sprengstoffgesetz). Über „Die Lustfeuerwerkskörper u. ihre Beziehung zu den gesetzlichen Bestimmungen“, vgl. Bujard, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **4**, 164 (1909).

[1]) Vgl. für Preußen „Anweisung für Ausstellung von Erlaubnisscheinen zum Besitz von Sprengstoffen“, Minist.-Verf. vom 22. September 1902, Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw. **2**, 352 (1902); Escales, „Nitroglycerin usw.“, S. 307.

[2]) Für Frankreich vgl. Oppermann, a. a. O.; Dejean u. Le Play, a. a. O.

[3]) Über die Vorschriften in den verschiedenen deutschen Bundesstaaten vgl. Sprengst., Waff. u. Mun. **3**, 130 ff. (1908). Ferner Erl. d. Min. f. Hand. u. Gew. vom 11. April 1911, Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw. **11**, 124 (1911); Sprengst., Waff. u. Mun. **6**, 169 (1911).

[4]) Vgl. die Literaturangaben S. 81 ff.; außerdem für Frankreich, Chalon, „Les explosifs modernes“, p. 351; für Großbritannien, de Mosenthal in „The rise and progress etc.“ p. 81; für Belgien, Breÿre, „Réglements et instructions sur la police des mines“, p. 177, Brüssel 1914.

[5]) Über Statistik vgl. Denker, V. intern. Kongr. f. angew. Chem., Berlin 1903, **2**, 348 (1904). Für England vgl. Desbourough, Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 421 (1908).

[6]) Tübben, Zeitschr. f. angew. Chem. **26**, III, 166 (1913). Über Unfallstatistik in Großbritannien (1803 bis 1912), Frankreich (1840 bis 1904), Belgien (1837 bis 1909), Vereinigte Staaten (1839 bis 1912), vgl. Eavenson, Bull. amer. min. eng. 1914, p. 2637.

Nach einer Zusammenstellung von Watteyne und Breyre[1]) verunglückten tödlich auf 10000 Mann in Belgien durch Schlagwetter- und Kohlenstaubexplosionen in den Jahren

1881 bis 1890 . . .	4,37, davon infolge Entzündung durch Sprengstoffe	2,43
1891 „ 1900 . . .	2,80, „ „ „ „ „	0,46
1900 „ 1909 . . .	0,82, „ „ „ „ „	0,27

Nach einer französischen Statistik[2]) vom Jahre 1914 kamen auf 10000 Mann

im Steinkohlenbergbau	18,5 tödliche Unfälle
in anderen Bergwerken	37,8 „ „
in Tagebauen und Steinbrüchen . .	15,1 „ „

Von den Ursachen kamen

	im Steinkohlenbergbau Proz.	in anderen Bergwerken Proz.	in Tagebauen und Steinbrüchen Proz.
auf Stein- und Kohlenfall und Förderung	50	76	76,1
„ Sprengstoffexplosionen .	2,7	15,6	9,2
„ Schlagwetter u. Kohlenstaub	39,5	—	—

Die Ursachen der durch die Sprengstoffe hervorgerufenen Unfälle[3]) können auf folgenden Umständen beruhen:

1. Unvorsichtige Handhabung wie
   a) unvorschriftmäßiges Auftauen von gefrorenen Dynamitpatronen,
   b) unzulässige mechanische Beanspruchung des Sprengstoffs, besonders der Sprengkapseln.
2. Unvorschriftsmäßiges Besetzen des Bohrloches,
   a) zu starke Reibung infolge zu engen Bohrloches u. ä. beim Einsetzen der Patronen,

[1]) Ann. min. Belg. **15**, 517 (1910).

[2]) Statistique de l'industrie minérale en France et en Algérie (Min. des trav. publ.), nach Dingl. polyt. Journ. **330**, 153 (1915).

[3]) Über Statistik der Unfälle in Belgien durch Sprengstoffe (mit Ausnahme der schlagenden Wetter) vgl. Watteyne u. Breyre, Ann. min. Belg. **13**, 117 (1908); **14**, 49 (1909). Über Ratschläge zur Verhütung der Unfälle in Bergwerken vgl. Watteyne, Meissner u. Desbourough, The colliery guardian, nach Zeitschr. f. Schieß- u. Sprengst. **3**, 441 (1908). Über Unfälle mit Geschützen und Munition in den Jahren 1909 bis 1913 vgl. Artill. Monatsh. Januar—Juni, 272 (1912); Juli—Dezember, 101 (1914). Über Sicherheitsmaßnahmen zur Vermeidung von Unfällen durch Munitionsexplosionen vgl. Min.-Bl. d. Hand.- u. Gew.-Verw. **11**, 191 (1911). Über Normalisierung bergbaulicher Methoden zur Vermeidung von Unfällen vgl. Mitke, Eng. min. journ. **106**, 982 (1918).

b) Verwendung eines metallenen oder überhaupt unvorschriftsmäßigen Ladestockes,
c) Schlag auf die Sprengkapsel.

3. Entzündung der Ladung durch
   a) vorzeitiges Abtun, während des Aufenthalts von Personen am Sprengort,
   b) zu kurze oder fehlerhafte Zündschnur (Durchschlagen),
   c) unrichtige Anlegung der elektrischen Zündung,
   d) Funken oder Flamme, herrührend von vorhergehenden Schüssen oder unvorsichtige Handhabung von Feuerzeug usw.
4. Verzögerte Zündung
   a) durch Fehler (Versagen) der Zündung infolge schlechter Beschaffenheit,
   b) Anbrennen der Ladung und nachträglicher Übergang in Explosion bei fehlerhafter (beschädigter) Zündschnur und Besetzung.
5. Ein zu langes Verweilen von Personen am Sprengort und frühzeitiges Betreten des Sprengortes.
6. Nichtaufsuchen geeigneter Deckung.
7. Entfernung eines Versagers, der verursacht sein kann durch
   a) Fehler in der Zündung, wie
      α) schlechte Zündschnur infolge fehlerhafter Fabrikation, falscher Behandlung (Verdrehen), Einwirkung von Feuchtigkeit, Zerquetschen beim Besetzen,
      β) nicht richtig in die Sprengkapsel eingesetzte Zündschnur,
      γ) Anwesenheit von Fremdkörpern in der Sprengkapsel (Pulverschleim von vorhergegangenem Zündungsversuch, Erde, Sand usw.),
   b) Anwendung zu nassen Besatzes,
   c) Anwendung zu schwacher oder fehlerhafter Sprengkapsel,
   d) Fehler im Sprengstoff, wie schwere Detonierbarkeit, infolge zu großer Verdichtung, Erhärtung (Zusammensintern, Aufnahme von Feuchtigkeit),
   e) Fehler im Laden durch unrichtigen oder ungenügenden Besatz, Trennung der einzelnen Patronen durch Fremdkörper (Besatz, Gestein usw.), Verdichtung des Sprengstoffs beim Besetzen.
8. Vergiftungen bei
   a) unvollständiger Detonation,
   b) Auskochen von Sprengschüssen,
   c) schlechter Lüftung.
9. Entzündung von Schlagwettern oder Kohlenstaub.

Namenregister[1]).

[1]) Es sind nur die im Text vermerkten Namen angeführt.

Sachregister[1]).

[1]) Zusätze sind nur angeführt, wenn sie im Text erwähnt sind oder in der Zusammensetzung der Sprengstoffe einen Hauptbestandteil bilden.